

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

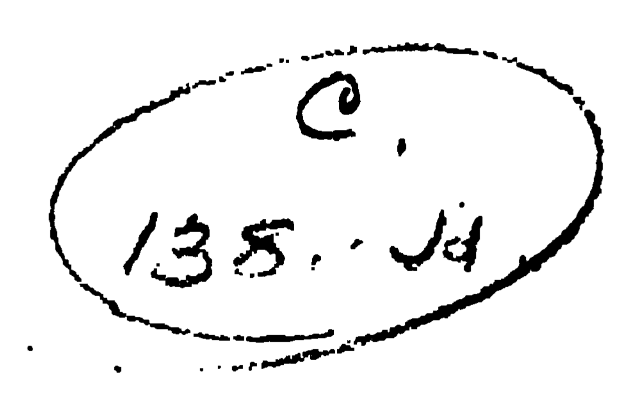
We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/




C.
135. 14

Per. 193 e 226





Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften,
den 31. März 1835.

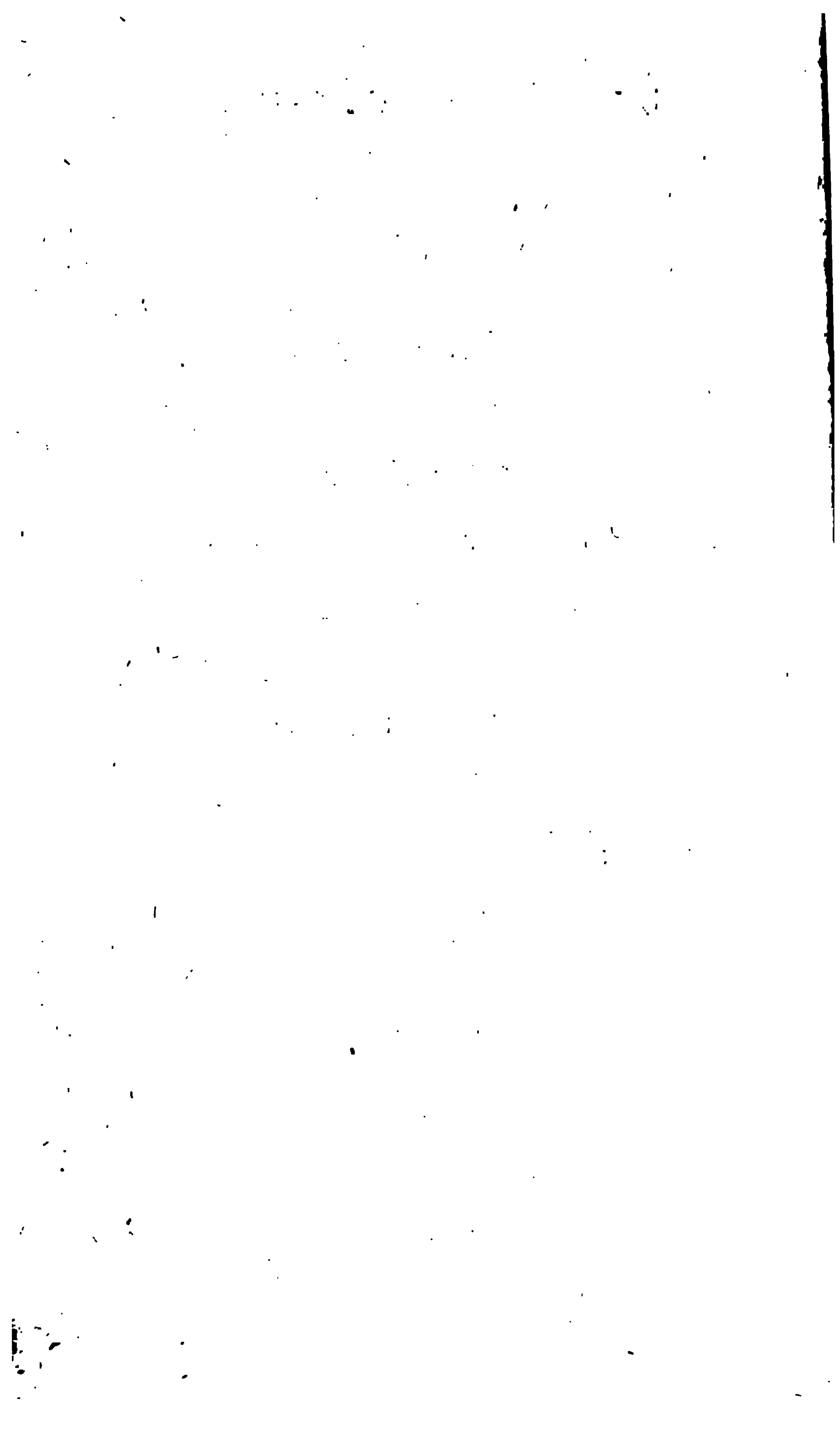
Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Funfzehnter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1836.



Inhalt.

Physik und unorganische Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Seite

Seite

Thierchemie.

Geologie.

Physik und unorganische Chemie.

Schall. Versuche von Scheibler.

Sehr werthvolle Untersuchungen über den Schall, sowohl in Betreff der Theorie desselben, als in Betreff ihrer Anwendbarkeit in musikalischer Hinsicht, sind von Scheibler angestellt, und von Röber *) beschrieben worden. Ich werde die Resultate mit des Verfassers eignen Worten anführen:

Empirische Nachweisung der Proportionalität der Stöfse und des Unterschiedes der erzeugten Töne. (Unter Stöfsen ist hier der Ton verstanden, der entsteht, wenn die ungleich breiten Schallwellen in eine gemeinschaftliche zusammenfallen, z. B. wenn von Wellen des einen Tones 4 dieselbe Breite wie 5 vom anderen haben, welche Stöfse dann auf jede 4te Welle des ersteren fallen.)

Auffindung einer von dem schwankenden Urtheil des musikalischen Gehörs völlig unabhängigen Stimm-Methode.

Empirische Nachweisung, dafs sich die Zahl der Stöfse zum Unterschiede der Vibrationen wie 1:2 verhält.

Eine auf dieses Verhältnifs gegründete Methode, die Vibrationen eines Tones zu finden.

Herleitung der Geschwindigkeit der Stöfse aus

*) Poggend. Annal. XXXII. 333. 492.

einer figürlichen Darstellung der Verdichtungen und Verdünnungen zweier einfachen Töne.

Entdeckung solcher Stöfse, welche nicht unmittelbar aus dem Zusammenklingen zweier einfachen Töne hervorgehen, und Auffindung des Gesetzes der Geschwindigkeit für diese Stöfse.

Stimmung der reinen Intervalle vermittelst der Stöfse der Combinationstöne, und Benutzung dieser Stimmung zu einer bequemeren Auffindung der Vibrationen eines Tones.

Im Jahresb. 1834, pag. 3., erwähnte ich, dafs C. G. Hällström ähnliche Versuche angestellt habe. Röber, der dieselben nicht unbeachtet liefs, fand bei den Scheibler'schen Versuchen Abweichungen von Professor Hällström's Angaben, über welche der Letztere mir folgende Erklärung mitgetheilt hat: »Scheibler hat gefunden, dafs ich, in der genannten Abhandlung, in Betreff der hörbaren Pulsationen-Anzahl beim Zusammentönen zweier Stäbe, im Irrthum sei; ich hielt sie nämlich für gleich mit dem Unterschied in der Anzahl von einfachen Schwingungen der tönenden Stäbe, Scheibler aber hat sie gleich gefunden mit der halben Anzahl. Aus der Natur der Sache finde ich nun, dafs er Recht hat. Durch einen Irrthum des Organisten, der bei meinen Versuchen auf der Orgel zu Åbo anschlug und die Töne angab, bekam ich die Octaven um eine tiefer angezeichnet, als hätte sein müssen. Diefs ändert jedoch nicht die übrigen Umstände in meiner Abhandlung, und deshalb bestätigen Scheibler's Versuche die meinigen, die also Thatsachen bleiben, ungeachtet die Theorie keine Rechenschaft davon geben kann.«

Tönen von Flüssigkeiten.

Von Cagniard Latour *) sind verschiedene

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 280.

Versuche über die tönende Eigenschaft von Flüssigkeiten, und über die im letzten Jahresb., pag. 5., erwähnten Vibrations globulaires angestellt worden. Diese Versuche, die in der That nicht ohne Interesse sind, können vielleicht bei weiterer Fortsetzung und Ausdehnung über die innere Construction des Gehörorgans und der Verrichtungen seiner Theile Aufklärung geben. Jetzt sind sie nur noch eine Sammlung von wenig zusammenhängenden Thatsachen, die keine allgemeinen Resultate geben, weshalb ich auch im Uebrigen auf die Abhandlung verweisen mufs.

Licht. Airy's Berechnungen von Newton's Diffractionsversuch.

Die merkwürdige Natur des Lichts ist und bleibt ein Feld der Forschung, welches niemals gänzlich zu umfassen sein wird. Seitdem man angefangen hat, nach der Undulationstheorie die Erscheinungen deutlicher zu verstehen und leichter a priori zu bestimmen, ist man bemüht, solche Umstände näher zu untersuchen, die nur für die Emanationstheorie zu sprechen scheinen, und es wird nun wahrscheinlich, dafs sie in Fehlern der Versuche begründet sind, welche letztere, mit gehöriger Beobachtung aller Nebenumstände angestellt, bis jetzt nur den Voraussetzungen der Undulationstheorie gemäfs ausgefallen sind. Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten einige gelungene Versuche der Art, namentlich von Airy, angegeben. Derselbe unterwarf Newton's Diffractionsversuch einer Berechnung, die dahin ausfiel, dafs jener Versuch zu einem unrichtigen Resultat geführt hat, und als ihn Airy von Neuem wieder anstellte, gab er in dem Grade ein entgegengesetztes Resultat, dafs auf die Stelle, wo Newton einen Schatten gefunden hatte, das Licht concentrirt auffiel.

Absorption

Die von Brewster aus der Absorption des

des Lichts aus der Undulationstheorie erklärt.

Lichts hergeleiteten Einwürfe gegen die Undulationstheorie, die ich im vorigen Jahresb., pag. 7., anführte, bei Erwähnung der schwarzen Ränder, die sich im prismatischen Farbenbild zeigen, wenn das Licht durch gewisse farbige Gasarten gegangen ist, sind, wie es scheint, durch den Baron Wrede*) beseitigt worden, der versucht hat, sie nach der Undulationstheorie als Folgen von Interferenzen zu erklären, entstanden durch Retardationen des Lichts, deren Ursache gegenwärtig nicht sicher einzusehen ist, die aber vielleicht eine nothwendige Folge davon sind, dafs die Körper aus kleinsten Theilchen (Atomen) bestehen, die durch gewisse Kräfte in bestimmten Abständen von einander gehalten werden, und der durchgehenden Lichtwelle einen Widerstand entgegensetzen; hieraus mufs eine partielle Reflection folgen, wobei das so zurückgeworfene Licht von einem anderen kleinen Theil oder Atom, der von Neuem den Widerstand leistet, in seiner vorhergehenden Richtung partiell zurückgeführt wird, und so in das Unendliche weiter. Auf diese Weise kann man sich die Entstehung einer unendlichen Reihe von Lichtwellen-Systemen vorstellen, von denen ein jedes eine geringere Intensität hat, als das nächst vorhergehende, und, im Vergleich mit diesem, um ein Stück retardirt ist, gleich der doppelten Entfernung zwischen den reflectirenden Flächen. Wäre auch diese Vorstellung von Interferenzen, abgeleitet von Reflectionen zwischen den kleinsten Theilen, nicht in der Natur begründet, so ist es doch ziemlich klar, dafs sich das Phänomen auf ein solches

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1834, p. 318., und daraus in Poggend. Annal. XXXIII. 353.

ganz einfaches, mathematisches Prinzip zurückführen läfst, wodurch es, statt ein Gegenbeweis zu sein, eine Folge der Voraussetzungen der Undulationstheorie wird. Von dieser Ansicht ausgehend, ist es Wrede geglückt, mit Glimmerblättchen dieselben schwarzen Ränder im prismatischen Farbenbild hervorzurufen, wie sie bei Anwendung von Salpetrigsäuregas und Jodgas hervorgebracht werden.

Optische Versuche v. Talbot.

Es ist bekannt, dafs gewisse Auflösungen bei Feuerlicht und bei Tageslicht verschieden gefärbt sind. Die Lösungen der Chromoxydsalze sind bei Tageslicht im Durchsehen schön grün, bei Feuerlicht sind sie roth. Talbot*) hat nachgewiesen, dafs sich die Ursache dieses Verhaltens zeigt, wenn man mit einer solchen Lösung ein hohles Prisma anfüllt, dessen Brechungswinkel zwischen 5° und 10° ist, und durch dieses Prisma eine Lichtflamme betrachtet. Man sieht dann nur eine grüne und eine rothe Flamme, und alle anderen Theile des Spectrums sind absorbirt. Betrachtet man dagegen, wie gewöhnlich, die Farbe der Lösung in einer Flasche, so decken die beiden Bilder einander, und es ist dann nur dasjenige sichtbar, welches bei der angewendeten Art von Licht das stärkere ist; bei Tageslicht ist diefs das grüne, und bei Feuerlicht das rothe.

Talbot hat die Beschaffenheit des prismatischen Farbenbildes von einigen gefärbten Flammen untersucht. Bekanntlich ertheilen sowohl die Strontium-, als die Lithium-Verbindungen der Flamme brennender Körper eine rothe Farbe, die bei Feuerlicht nicht zu unterscheiden ist, aber bei Tageslicht sich dadurch verschieden zeigt, dafs die Lithionflamme in's Purpurfarbene oder eher in's Violette zieht. Aber

*) L. and E. Phil. Mag. and Journ. of Science, IV. 113.

auch bei Feuerlicht können diese Flammen unterschieden werden, wenn man sie durch ein Prisma betrachtet. Die Strontianflamme enthält, aufser einem rothgelben und einem scharf hellblauen Strahl, eine grofse Anzahl rother Strahlen, die alle durch dunkle Zwischenräume von einander getrennt sind. In der Lithionflamme dagegen ist das Roth ungetheilt. Durch diese prismatische Analyse läfst sich also die kleinste Spur dieser Körper erkennen.

Die Flamme von brennendem Cyangas gibt, wie Licht, welches durch Jodgas gegangen ist, ein geändertes Spectrum, wie schon J. Herschel vor mehreren Jahren beobachtete. Nach Talbot besteht das violette Ende dieses Spectrums aus drei Stükken mit breiten Zwischenräumen, von denen das letzte bedeutend weit von den anderen entfernt liegt, und, ungeachtet es dem violetten Ende angehört, doch ein weifsliches oder graues Ansehen hat.

Ferner machte Talbot den Versuch *), die durch Lichtpolarisation hervorgebrachten Phänomene durch ein zusammengesetztes Microscop zu betrachten. Es wurde dazu eine eigene Vorrichtung angewendet, wobei Doppelspath das Polarisirende war (Turmalin bietet zwar ein einfacheres Mittel dar, eignet sich aber nicht wegen der Farbe); die hierbei sich zeigenden Erscheinungen versprechen, künftig ein wissenschaftliches Interesse zu gewähren. Die bis jetzt von Talbot beschriebenen waren eigentlich mehr schön für das Auge, als wichtig für die Lehre vom Licht.

Neue Art gefärbter Fransen.

Mungo Ponton **) hat eine neue Art gefärbter Bänder oder Fransen beschrieben, die von

*) L. and E. Phil. Mag. V. 321.
**) Ed. New. Phil. Journ. XVII. 191.

gewissen Glasarten hervorgebracht werden, und zwischen zwei Scheiben von solchem Glas, die man so parallel wie möglich, und auch in bedeutender Entfernung von einander hält, entstehen. Durch eine dazwischen geschobene Glasscheibe werden sie nicht weggenommen, wohl aber durch Terpenthinöl oder canadischen Balsam, wenn man diese auf die eine oder die andere Seite des einen Glases streicht. Diese gefärbten Bänder bestehen aus 4 Abwechselungen von Weifs, Schwarz und Farbig, von denen die 2 innersten zu einer zusammenfallen, wenn die Glasscheiben vollkommen parallel sind; sie entstehen von dem Licht, welches von den vorderen Seiten der Scheiben durch Reflection gegen geworfen wird, so dafs die Strahlen 3 Reflectionen und 4 Refractionen erleiden, ehe sie zum Auge gelangen. In homogenem (monochromatischem) Licht verschwinden die Farben, und man bekommt eine Abwechselung von schwarzen und weifsen Strichen, deren Anzahl von 10 und 12 bis zu einigen Tausenden variirt. Ponton glaubt, dafs dieses Phänomen zur Micrometrie anwendbar sei, indem die Entfernung der Fransen von einander durch fast unmerkliche Aenderungen in der gegenseitigen Stellung der Glasscheiben bedeutend verändert werde, wodurch die Dicke eines Körpers, den man zwischen die Scheiben auf die eine Seite legt, während sie auf der anderen bis an einander liegen, mit Sicherheit bis zu $\frac{1}{10000}$ eines Zolles oder darunter gemessen werden könnte.

Polarisation von Licht in der Atmosphäre.

J. Chevalier *) gibt an, dafs das Licht von klarer Luft polarisirt werde, und dafs diese Polarisation bei 30 Grad Entfernung von der Sonne be-

---

*) L'Institut, No. 50. p. 137.

merkbar zu werden anfange, und ihr Maximum bei 90 Grad Entfernung erreiche. Nach ihm deutet das Phänomen auf Polarisation durch Reflection von Flächen zwischen wenig verschieden dichten Medien, und von Polarisation durch Transmission will er keine Spur gefunden haben. Airy hat gefunden, dafs, in horizontaler Richtung, Polarisation bis auf 9 Grad Entfernung von der Sonne beobachtet werden kann, dafs sie aber in verticaler Richtung, d. h. über oder unter der Sonne, schon in einer weiteren Entfernung verschwindet. Das Licht ist polarisirt gegen eine Ebene, welche durch die Sonne geht, und diese Polarisationsebene wird nicht in der Nähe der Sonne invertirt, wie, nach Airy, neuerlich Arago angegeben hat. Diese Angaben der englischen Physiker veranlafsten Arago folgende, auf eigene Versuche gegründete Angaben mitzutheilen: Das himmelblaue Licht, welches durch die Strahlenreflection der Lufttheilchen, und nicht durch Luftspiegelung oder Reflection von Flächen ungleicher Luftschichten entsteht, ist partiell polarisirt, und das Maximum dieser Polarisation liegt 90 Grad von der Sonne. Das Licht, welches durch eine Wolke kommt, ist nicht polarisirt, so lange sich der Beobachter in der Wolke befindet; hat aber dann das Licht eine gewisse Strecke klarer Luft durchlaufen, so ist es sichtlich polarisirt. Schon eine Strecke von 50 Meter ist hinreichend, diefs bemerkbar zu machen. Das Mondlicht enthält einen bedeutenden Antheil polarisirtes Licht. Man überzeugt sich leicht davon, wenn die Beobachtung beim ersten Viertel geschieht. Man findet dann, dafs ein bedeutender Theil dieses Lichts durch Spiegelreflection zu uns geschickt wird. Betrachtet man die atmosphärische Lichtpolarisation in der durch die Sonne gehenden Verticalebene, so fin-

det man, dafs die Polarisation, nachdem sie bis zu 90 Grad im Zunehmen war, wieder abnimmt, gänzlich verschwindet, und darauf die Richtung umkehrt. Diese Erscheinung ist in klarer Luft so constant, dafs ein Beobachter, der der Sonne den Rücken zukehrt, durch Aufsuchung des Nullpunktes ziemlich nahe den Azimuth und die Höhe der Sonne bestimmen kann. Die Gegenwart einer Wolke verrückt den Nullpunkt bedeutend. Dafs die englischen Physiker die Umkehrung der Polarisationsrichtung nicht gefunden haben, darf nicht verwundern, da sie dieselbe in der Nähe der Sonne suchten. Die Umkehrung rührt von den vervielfachten Reflectionen in der Luft her *).

Polarisations-Phänomene in Krystallen.

Ueber die in Krystallen entstehenden Polarisationsphänomene sind verschiedene Untersuchungen angestellt worden. Neumann **) hat eine Abhandlung über die optischen Axen und die Farben in polarisirtem Licht von zweiaxigen Krystallen mitgetheilt, und J. Müller ***) hat die isochromatischen Farben erklärt, die sich bei einaxigen Krystallen in homogen polarisirtem Licht zeigen, wenn der Krystall parallel mit der Axe geschliffen ist. Beide Arbeiten sind von der Natur, dafs sie keinen Auszug gestatten.

Lichtphänomene im Auge.

Verschiedene Lichtphänomene, die unter mancherlei Umständen im Auge entstehen, sind von Mifs Griffeths, Quetelet †) und Aimé ††) beschrieben worden, über die ich aber hier nicht berichten

*) Poggend. Annal. XXXII. 125.
**) A. a. O. XXXIII. 257.
***) A. a. O. pag. 282.
†) A. a. O. XXXI. 494.; XXXIII. 478.
††) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 108.

kann, ohne weitläufiger zu werden, als es die Natur dieses Berichtes erlaubt.

Gestalt der Theile des Auges.

Krause *) hat die Krümmungen der Theile des Auges gemessen. Man hat sie im Allgemeinen als Theile von Sphären betrachtet; aber durch Messung mehrerer Abscissen auf dem Bogen der Hornhaut, dem Durchmesser der Linse, der hinteren Hälfte der Augenaxe und dem Durchmesser der hinteren Wölbung des Augapfels, und der zugehörigen Ordinaten, fand er, daſs die meisten dieser Krümmungen Curven einer höheren Ordnung sind. Die vordere Fläche der Linse ist elliptisch, ihre hintere Fläche parabolisch; die hintere Wölbung des Augapfels bildet ein Ellipsoid. Da vermuthlich das Auge das vollkommenste aller optischen Instrumente ist, so verdiente seine mathematische Construction, schon wegen der in der Dioptrik davon zu machenden Anwendungen, vollständig erforscht zu werden.

Neues photometrisches Prinzip.

Talbot **) hat ein neues Prinzip für die Photometrie, oder für die Vergleichung von Licht von ungleicher Intensität versucht. Es gründet sich auf Folgendes: Läſst man einen leuchtenden Punkt sich rasch im Kreise bewegen, so sieht man einen Lichtring. Je gröſser der Kreis ist, um so gröſser ist der Lichtring; da aber darum nicht mehr Licht entsteht, so muſs die Licht-Intensität in dem Grade abnehmen, als sich der Lichtkreis erweitert. Die Schnelligkeit der Bewegung ist ohne Einfluſs. In Betreff der Anwendungsweise dieses Verhaltens zu photometrischen Zwecken, muſs ich auf die Abhandlung verweisen.

Optische Spielwerke.

Im vorigen Jahresb., pag. 21., erwähnte ich der

---

*) Poggend. Annal. XXXI. 93.

**) L. and E. Phil. Mag. V. 327.

stroboscopischen Tafeln von Stampfer, oder des Phenakistiscops von Plateau; von diesen hat man einige Abänderungen gemacht. Horner's Dädaleum *) ist eine solche stroboscopische Scheibe, an ihrer Peripherie umgeben von einem niedrigen Cylinder, auf welchem die Oeffnungen, durch welche die beweglichen Bilder gesehen werden, nach denselben Gesetzen wie auf jenen Scheiben selbst ausgeschnitten sind. Man braucht nun nicht die Scheibe vor einen Spiegel zu stellen, sondern läfst sie nur gegen das Licht gehalten rotiren, indem sich der Betrachtende so stellt, dafs er durch die Oeffnungen im Cylinder die auf dem, von ihm entfernteren, Theil der Scheibe vorbeifahrenden Figuren sieht. Diefs hat den Vortheil einer vollkommneren Erleuchtung, und gestattet vielen Personen zu gleicher Zeit das Spielwerk zu betrachten.

Ein anderes, ähnliches optisches Spielwerk ist Busolt's Farbenkreisel **). Es ist diefs eine aus einer Legirung von Blei und Zink verfertigte Scheibe von 4$\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser, 1 Zoll Dicke und ungefähr 5 Pfund Gewicht, die vermittelst einer gut gefafsten Axe einen Kreisel bildet, der durch eine um die Axe gewundene Schnur in Bewegung gesetzt wird. Vermittelst einer besonderen Vorrichtung wird er dabei auf einem Punkt erhalten, und setzt man ihn auf einem Porzellanteller in Bewegung, so kann er ganze 45 Minuten in Bewegung bleiben. Man verschafft sich nun eine Reihe dünner Pappscheiben von verschiedener, aber gleichförmiger Farbe, und eben so eine Anzahl verschieden gefärbter länglicher Streifen oder Flügel, die, gleich den Scheiben,

*) L. and E. Phil. Mag. IV. 36.
**) Poggend. Annal. XXXII. 656.

in der Mitte ein Loch haben, durch welches die Axe des Kegels so eben frei hindurchgeht. Nachdem der Kreisel auf dem Teller in Rotation versetzt ist, läſst man erst eine der Scheiben, und dann nach und nach einen oder mehrere der anders farbigen Streifen oder Flügel über die Axe auf den Kreisel fallen. Hierdurch entsteht ein Wechsel von Farben, von dessen Schönheit man sich ohne eigene Anschauung des Phänomens keinen richtigen Begriff machen kann.

Phosphorescenz durch Insolation.

Die bekannte Erscheinung, daſs gewisse Körper, nachdem sie einem starken Licht rasch ausgesetzt worden sind, die Eigenschaft haben, eine Zeit lang im Dunkeln mit abnehmender Intensität zu leuchten, hat Osann *) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Seine Angaben in Betreff der Bereitung solcher sogenannter künstlicher Phosphore, findet man schon im Jahresb. 1827, p. 111. Mit den daselbst beschriebenen Verbindungen von Schwefelarsenik oder Schwefelantimon mit Schwefelcalcium sind die gegenwärtigen Versuche angestellt worden, welche die Beantwortung folgender Fragen bezweckten: Ist die Lichterscheinung eine Folge einer langsamen Verbrennung, welche durch den Einfluſs des Lichts hervorgerufen wurde, und nachher noch eine Zeit lang fortdauert? — Daſs dem nicht so sei, ergab sich daraus, daſs die Erscheinung eben so gut in hermetisch verschlossenen als in offenen Gefäſsen, eben so gut in Wasserstoffgas als in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas, seien sie im Maximum feucht oder künstlich getrocknet, statt findet, und daſs sie sich auch erhält, wenn diese Körper ein ganzes Jahr

*) Poggend. Annal. XXXIII. 405.

lang in unbedeckten Gefäfsen dem Tageslicht ausgesetzt aufbewahrt werden. Es blieb also noch übrig zu bestimmen, ob 2) die Erscheinung darin besteht, dafs Licht aufgesogen wird, während der Körper bestrahlt wird, und wieder weggeht, wenn er in das Dunkle kommt; oder 3) ob diese Körper an und für sich Licht enthalten, welches durch Einflufs des Sonnenlichts aus ihnen entbunden wird. Wiewohl diese Fragen nicht eher genügend zu beantworten sind, als bis man mit Sicherheit weifs, was eigentlich das Licht ist, so versuchte doch Osann diese Erscheinung zu erforschen, indem er von der Hypothese ausging, dafs das Licht eine Materie sei, die absorbirt und entbunden werden könne. Bestände das Licht aus Oscillationen in einem vorausgesetzten Aether oder in der Materie selbst, die Empfindung der Oscillationen wäre aber das was wir Licht nennen, so würde natürlicherweise die dritte Alternative in sich zerfallen, und die Erscheinung wäre, wie der Verfasser auch selbst vergleichungsweise anführt, von derselben Art, wie wenn ein Körper durch strahlende Wärme erwärmt wird, und nachher selbst eine Zeit lang Wärme ausstrahlt, natürlicherweise von weit geringerer Intensität, als die Strahlung, wodurch er erwärmt wurde. — Die meisten Versuche sprachen für die zweite Alternative, nämlich für eine Absorption der Lichtmaterie, die nachher weggeht, sowohl wenn der Körper im Tageslicht liegt, wo sie doch unaufhörlich wieder ersetzt wird, als wenn er sich im Dunkeln befindet, wo sie nicht wieder ersetzt wird. Für einen Hauptbeweis hält Osann den Umstand, dafs ein Körper, der aufgehört hat im Dunkeln merkbar zu leuchten, durch eine rasche, aber gelinde Erwärmung, z. B. nicht über + 100°, wieder mit fast

gleicher Stärke wie vorher zu leuchten anfängt, bis zuletzt auch dann das Licht aufhört, und er nach dem Erkalten und erneuertem Erwärmen kein Licht mehr gibt. — In diesem Falle würde also die Wärme die Lichtmaterie austreiben. Für die dritte Alternative fanden sich jedoch sehr viele Gründe, die Osann in Folgendem zusammengefafst hat: dafs eine augenblickliche Einwirkung des Sonnenlichts eben so kräftig ist, wie eine länger fortgesetzte; dafs jeder dieser künstlichen Phosphore mit einem farbigen Scheine leuchtet, er mag von farblosem oder von farbigem Licht bestrahlt worden sein; dafs die Strahlen von derjenigen Hälfte des prismatischen Farbenbildes, welche mit Violett endigt, die Lichterscheinung kräftiger hervorbringen, als die von der entgegengesetzten Hälfte. Ueber diesen letzteren Umstand hat Osann vermittelst des Einflusses von Licht, welches durch ungleich gefärbtes Glas gegangen ist, eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen er durch eine eigene photometrische Vorrichtung im Voraus die Verminderung der Lichtintensität bestimmte, welche das gefärbte Glas verursachte. Dabei fand er, dafs das Licht des künstlichen Phosphors in keinem Verhältnifs zur Intensität oder zur Farbe des Lichts, dem er ausgesetzt war, steht; dafs aber blaue und violette Strahlen kräftiger wirken, als gelbe und rothe. Seebeck, der ebenfalls über diesen Gegenstand Untersuchungen angestellt hat, deren Zuverlässigkeit anerkannt ist, hatte bekanntlich gefunden, dafs durch die Einwirkung des rothen Endes vom Spectrum die leuchtende Eigenschaft des künstlichen Phosphors ganz vernichtet werde, eine Thatsache, die zeigt, dafs wir noch nicht im Geringsten begreifen, worin die in Rede stehende Phosphorescenz besteht. Osann bleibt bei dem Resultat stehen, dafs

sie in den beiden letzten Alternativen gemeinschaftlich begründet sei.

Lichtentwickelung beim Abdampfen.

Bekanntlich hat man schon manchmal Lichtentwickelungen in Lösungen beobachtet, in denen während des Abdampfens eine Absetzung von Krystallen statt fand. Ein sehr characteristisches Phänomen der Art ist von Pleischl beschrieben worden *). Bei der Bereitung von zweifach schwefelsaurem Kali dunstete er dessen wäſsrige Lösung in einer Porzellanschale etwas stark ab. In einer gewissen Periode der Abdampfung erschien der ganze Rand der Flüssigkeit mit einem schönen phosphorigen Schein leuchtend, und es zeigten sich zwischendurch leuchtende Streifen, die sich in verschiedenen Richtungen durch alle Theile der Flüssigkeit schlängelten. Auſserdem hatte die ganze Flüssigkeit einen matten phosphorigen Schein, was sich beim Umrühren mit einem Glasstab bedeutend vermehrte, indem dabei noch glänzende Funken in der Flüssigkeit entstanden. (Die letztere Art von Lichterscheinung war die einzige, die man in solchen Fällen früher beobachtet hatte.) Ein Salzkrystall, der mit dem Glasstab in die Höhe gebracht wurde, fuhr auch auſserhalb der Flüssigkeit zu leuchten fort; eben so leuchtete ein anderer, der auf das Sandbad gefallen war, noch ganz lange. Die Erscheinung dauerte in voller Stärke ungefähr eine halbe Stunde lang, war nach einer Stunde völlig verschwunden, und konnte dann nicht wieder von Neuem hervorgebracht werden. (Vergl. Jahresber. 1825, pag. 44. u. 45 Note, und 1826, pag. 41.

---

*) Baumgartner's Zeitschrift für Phys. u. verwandte Wissenschaften, III. 220.

Electricität. Elementargesetze derselben.

Snow Harris *) hat die im Jahresber. 1833, p. 28., angeführten Versuche, die electrischen Erscheinungen unter mathematische Gesetze zu bringen, fortgesetzt. Die Verhältnisse, die er in dieser Fortsetzung ermittelt zu haben glaubt, sind folgende: Wenn eine gegebene Menge von E. zwischen eine Anzahl vollkommen gleicher Leiter vertheilt wird, so wird die Anziehungskraft der letzteren, so wie sie vom Electrometer angezeigt wird, umgekehrt wie das Quadrat der Anzahl; werden aber ungleiche Mengen von E. einem und demselben Leiter mitgetheilt, so verhält sich seine Anziehungskraft direct wie die Quadrate dieser Quantitäten. Bei Transmission von E. zwischen in einiger Entfernung von einander stehenden Leitern, steht die Quantität von E., die erfordert wird, um von dem einen zu dem anderen durch die Luft überzuspringen, in geradem Verhältniſs zu der Entfernung, und folglich verhält sich die Entfernung direct wie die Quantität. Die Entfernung ist also ein Maaſs der Tension, während dagegen die attractive Kraft, wie sie vom Electrometer angezeigt wird, nur für die Intensität ein Maaſs ist, welche beiden Ausdrücke also nicht als gleichbedeutend anzunehmen sind. Der Widerstand, den die Atmosphäre dem Durchgange der Electricität entgegensetzt, ist nicht in einer Entfernung gröſser, als in einer anderen, und beruht auf dem Luftdruck, so daſs die Entfernung, die eine gegebene Anhäufung von E. durchbrechen kann, sich umgekehrt verhält wie die Dichtigkeit der dazwischen befindlichen Luft. Bei unveränderter Dichtigkeit machen Temperatur-Veränderungen keinen Unterschied in dem Wi-

*) L. and E. Phil. Mag. IV. 436.

Widerstand der Luft, und darum wird erwärmte Luft nur in sofern ein besserer Leiter, als sie zugleich weniger zusammengedrückt wird. Dagegen wird das Leitungsvermögen fester Körper durch Erhöhung der Temperatur vermindert.

In Betreff des Einflusses, den die Formen leitender Körper auf ihre Capacität für E. haben, fand er, dafs bei Scheiben, welche die Gestalt eines Parallelogramms haben, die relativen Capacitäten, bei constanter Fläche, sich umgekehrt verhalten, wie die Summe der Länge und Breite, und wenn diese constant ist, umgekehrt wie die Fläche. Die Capacität einer kreisrunden Scheibe unterscheidet sich wenig von der eines Quadrats, wenn beider Flächeninhalt gleich ist. Auch entsteht keine Verschiedenheit, wenn die Scheiben zu Cylinder oder zu Prismen mit irgend einer beliebigen Anzahl von Flächen gebogen werden. Die Capacität einer Kugel oder eines Cylinders ist gleich mit der einer Ebene von gleich grofser Oberfläche.

Es wurden einige Versuche angestellt zur Auffindung von Gesetzen für die Entstehung der Electricität durch Induction, und besonders in Hinsicht des Verhältnisses zwischen electrischer Anziehung und Entfernung. Die Versuche scheinen zu zeigen, dafs die erstere in einem umgekehrten verdoppelten Verhältnifs zur letzteren stehe. Die Arbeit schliefst mit einigen Versuchen über die Transmission der E. durch den luftleeren Raum, aus denen S. Harris schliefst, dafs alle Versuche, die electrische Abstofsung durch eine supponirte Mitwirkung der Atmosphäre zu erklären, unrichtig seien.

Eigenschaft der feuchten

Ueber die Eigenschaft der feuchten Luft, angehäufte E. abzuleiten, hat Munck af Rosen-

Luft die E. abzuleiten.

schöld*) eine grofse Menge von Versuchen angestellt, die indessen kein recht befriedigendes Resultat gaben. Derselbe sah ein, dafs das Gas des Wassers, wie im Allgemeinen die Gase, keine leitende Eigenschaft haben dürfte, so lange es seine Gasform behält, sondern dafs sein Vermögen, alle electrische Isolirung zu vernichten, eigentlich auf seiner Eigenschaft, sich als condensirtes Wasser auf feste Körper niederzuschlagen, beruhe, indem diese dadurch ein Vermögen bekommen, längs ihrer Oberfläche die EE. abzuleiten, auch wenn ihnen dasselbe im trocknen Zustand mangelt. Indem er also von ganz richtigen Ansichten ausging, übersah doch Rosenschöld in der Untersuchung selbst die Eigenschaft fester Körper, auf ihrer Oberfläche und in ihren Zwischenräumen oder Undichtheiten alle Gasarten zusammenzudrücken, wobei von den unbeständigen stets eine gewisse Portion condensirt wird, vermöge welchen Umstandes alle Körper in der Luft von dem in derselben enthaltenen Wassergas auf sich Wasser condensiren, dessen Menge sowohl von der Menge des ersteren, als von dem ungleichen Condensirungsvermögen der Körper abhängt, so dafs also alle Körper hygroscopisches Wasser, nach Umständen, in veränderlicher Menge enthalten. So z. B. fand Rosenschöld, dafs in derselben feuchten Luft eine Seidenschnur eine electrische Anhäufung nicht isoliren konnte, welche von Glas zurückgehalten wurde, so lange dieses warm war, und also wenig Neigung hatte, sich mit condensirtem Wasser zu belegen. Er glaubt, dafs seine Versuche zu dem Resultate leiten, dafs weder Wasser noch ein bekanntes Imponderabile die Ursache der Ableitung der E. in

*) Poggend. Annal. XXXI. 433. XXXII. 362.

feuchter Luft sei, sondern dafs wir unsere Zuflucht zu einem unbekannten Imponderabile nehmen müfsten, welches in die Theile der Electrisirmaschine wie Wasser eindringe, beständig im Wasser und im Wassergas enthalten sei, auf dieselbe Art wie letzteres entstehe, und eine mit der Temperatur ab- und zunehmende Tension habe. Ein solches gegen alle Regeln einer gesunden Schlüssekunst abstrahirtes Resultat mufs gelindestens als nicht annehmbar bezeichnet werden.

Reibung von Luft erregt keine E E.

Durch mehrere Versuche hat Marx *) nachgewiesen, dafs die ältere Vermuthung, durch Reibung von trockner Luft gegen isolirte Körper könne in diesen Electricität erregt werden, durchaus ungegründet ist. Als er aber bei einem seiner Versuche einen Kreisel anwandte, dessen electrischer Zustand mit dem Electrometer untersucht werden konnte, fand er, dafs der Kreisel, als er ihn auf Porzellan laufen liefs, negativ electrisch wurde. Diese Erscheinung, die anfangs wie eine Folge der Luft-Reibung aussah, wurde durch die Reibung der Kreiselspitze gegen das Porzellan hervorgebracht, und blieb ganz aus, als man den Kreisel auf einer isolirten Stahlscheibe laufen liefs.

Das Leitungsvermögen von Metallen mit der Temperatur vermindert.

Lenz **) hat Versuche darüber angestellt, in welchem Grade das Leitungsvermögen für EE. bei Silber, Kupfer, Messing, Eisen und Platin durch erhöhte Temperatur vermindert wird. Die hierbei angewendete, stets gleiche Electricität war die, welche beim Abziehen des Ankers von einem Hufeisenmagnet entsteht, und das Maafs dafür, die beim Abziehen entstehende relative Abweichung der Magnet-

*) Journ. für pract. Ch. III. 239.

**) Pharm. Centralblatt, 1834. p. 163.

nadel in einem mit dem Anker verbundenen Multiplicator. Folgende Tabelle enthält die aus den Versuchen berechneten Resultate:

Temperatur *). Réaumur.	Silber.	Kupfer.	Messing.	Eisen.	Platin.
0°	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
10	96,40	96,91	98,26	95,37	97,30
20	92,92	93,90	96,56	90,90	94,69
30	89,50	90,98	94,89	86,60	92,18
40	86,31	88,15	93,29	82,48	89,76
50	83,19	85,41	91,72	78,52	87,43
60	80,18	82,85	90,18	74,73	85,20
70	77,29	80,18	88,70	71,11	83,06
80	74,51	77,70	87,29	67,65	81,01
100	69,32	73,60	84,47	61,27	77,19
120	64,60	68,66	83,88	55,56	73,75
150	58,408	62,78	78,29	48,16	69,27
200	50,44	54,74	68,12	39,48	63,68
300	43,37	36,61	65,95	34,63	59,47

Das relative Leitungsvermögen dieser Metalle bei 0° war:

Silber	136,250
Kupfer	100,000
Messing	29,332
Eisen	17,741
Platin	14,165.

Auch hat er folgende Minima angegeben:

Silber . . .	59,00	fällt bei	310°	Réaumur
Kupfer . . .	56,32	—	359	—
Messing . .	18,43	—	421½	—
Eisen . . .	6,07	—	279	—
Platin . . .	8,41	—	295	—

*) Die Temperatur ist von den Angaben des Quecksilberthermometers auf die des Luftthermometers reducirt.

Bei diesen Zahlen ist das Leitungsvermögen des Kupfers bei 0° = 100,00 angenommen.

Vermögen electrischer Ströme Wärme zu erregen.

Bekanntlich hat der electrische Strom die Eigenschaft, die Körper, in denen er Widerstand erfährt, zu erhitzen. Diese Erscheinung ist jedoch nur in den Fällen studirt worden, wo hohe Temperaturen dadurch entstehen, und wo also eine grofse Menge von Electricität angewendet wird. Peltier *) hat hierüber Versuche unternommen, mit Anwendung von so geringen electrischen Tensionen, wie der electrische Strom erhält, wenn in einem thermoelectrischen Apparat die eine Junctur nur um 10° wärmer gehalten wird als die andere. Diese Versuche sind noch nicht vollendet, aber als vorläufiges Resultat kann angeführt werden, dafs der electrische Strom stets eine Temperaturveränderung in dem Körper erregt, durch welchen er hindurchgeht, und dafs, wenn dieser z. B. ein Metalldraht ist, die Temperatur stets dieselbe ist, der Dräth mag lang oder kurz sein, wenn der electrische Strom dieselbe Quantität hat, d. h. der Magnetnadel im Multiplicator eine gleich grofse Abweichung ertheilt. In den durch Löthung gebildeten Juncturen ist die Temperatur-Veränderung stets stärker, sie ist aber oft in derselben Junctur bedeutend ungleich, so dafs z. B. bei einem Versuch mit einer Löthung zwischen Zink und Eisen die Temperatur um 30° erhöht wurde, als die negative E. vom Zink zum Eisen ging, aber nur um 13° bei der umgekehrten Richtung. Aber diese sonderbare Ungleichheit war es nicht allein. In gewissen Fällen entsteht in diesen Juncturen eine Erniedrigung der Temperatur, und dabei gibt ein electrischer Strom von einer gewissen Stärke eine Erniedrigung, einer

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 371.

von einer anderen Stärke eine Erhöhung der Temperatur. Diese sonderbare Erscheinung findet eigentlich nur bei zusammengelötheten Metallen von krystallinischem Gefüge, wie Wismuth und Antimon, statt. Ich will einige Beispiele angeben: Eine Wismuthscheibe wurde an eine Kupferscheibe gelöthet, und dadurch ein electrischer Strom geführt, dessen Tension allmälig erhöht werden konnte; in der Löthung wurde dabei folgende Temperatur-Veränderung beobachtet:

Abweichung der Magnetnadel durch den electr. Strom.	Temperatur-Veränderung.
15°	— 2°,5
20	— 4 ,5
28	— 4 ,5
30	0
35	+ 4

Eine zwischen zwei Kupferscheiben gelöthete Wismuthscheibe gab, als ein electrischer Strom von 20° mit + E. vom Kupfer zum Wismuth ging *), eine Temperatur-Erhöhung von 20°, und bei entgegengesetzter Richtung des Stroms eine Temperatur-Erniedrigung von 10°. Zu den Temperatur-Bestimmungen wurde ein Metallthermometer angewendet; da aber der Einwurf gemacht werden konnte, dafs dieses durch Induction vielleicht der Sitz von electrischen Strömen hätte werden können, die auf seine Temperatur wirkten, so wurde eine Vorrichtung gemacht, bei welcher die Leitungen in einem Luftthermometer eingeschlossen waren, dessen Angaben dann vollkommen mit denen des Metallther-

*) Die Angabe des Verf. ist etwas undeutlich, da das Wismuth auf beiden Seiten von Kupfer umgeben ist.

mometers übereinstimmten. Es gelang Peltier, seinem Apparat einen solchen Grad von Empfindlichkeit zu geben, daſs er den Temperaturwechsel in einer Löthung bemerken konnte, selbst wenn er von einem so schwachen electrischen Strome verursacht wurde, wie der ist, der bei der Berührung einer Junctur eines thermoelectrischen Apparats mit dem Finger entsteht. Ohne Zweifel wird die Fortsetzung dieser Untersuchungen zu höchst interessanten Resultaten führen.

Nervander's Multiplicator

Der gewöhnliche electro-magnetische Multiplicator ist nur mit Schwierigkeit als Vergleichungsmaaſs der Intensität ungleicher electrischer Ströme anwendbar, weil die Gröſse der Abweichung seiner Magnetnadel nicht proportional ist der Kraft, welche sie hervorbringt, indem sich die Pole der Nadel immer mehr von dem Punkt entfernen, von wo die Kraft ausgeht. Nervander*) hat versucht einen Multiplicator zu construiren, worin dieſs, wenigstens für ein Stück der Scale, nicht der Fall sein soll, und das französische Institut hat anerkannt, daſs es dieser Anforderung wirklich entspricht. Es kann hier nicht näher beschrieben werden, nur so viel ist darüber zu bemerken, daſs seine wesentliche Verschiedenheit von dem gewöhnlichen Multiplicator darin besteht, daſs der Multiplicator die Form einer platten Dose hat, in welcher sich die Nadel bewegt, und daſs um diese Dose der mit Seide übersponnene Drath über den Deckel und den Boden gewunden ist, in der Art, daſs die erste Umwindung auf dem Diameter der Dose gemacht wird, und die übrigen nachher parallel auf beiden Seiten mit jedem der Enden des Draths fortgesetzt werden, indem Vor-

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 156.

richtungen getroffen sind, die das Abgleiten der Umwindung verhindern. Man kann dann mehrere solcher Schichten über einander legen, mit Beobachtung des Umstandes, daſs alle vollkommen parallel werden. In Betreff der näheren Beschreibung des Instrumentes, seiner Justirung und Anwendung, muſs ich auf die Abhandlung verweisen.

Zamboni's dynamisches Universal-Electroscop.

Zamboni *) hat eine Art electro-magnetischen Electroscops construirt, welches er für allgemeiner anwendbar hält, als es der gewöhnliche Multiplicator ist. Dieses Instrument besteht in der Hauptsache aus einem feinen und leichten runden Multiplicator-Ring von 100 Windungen und 3 bis 4 Zoll Durchmesser, aufgehängt in verticaler Stellung, so daſs er sich mit Leichtigkeit nach allen Seiten drehen läſst. Man setzt nun den Ring in gleich weitem Abstand zwischen die beiden Pole eines Hufeisenmagnets. Wenn man den Ring einen electrischen Strom entladen läſst, so wird er von dem einen Pol angezogen und von dem anderen abgestoſsen. Er ist hierin viel empfindlicher als eine gewöhnliche Magnetnadel im Multiplicator, weil die Polarität eines Magnets stärker ist als die einer solchen Nadel, und man auſserdem für schwächere Spuren von electrischen Strömen einen um so stärkeren Magnet anwenden kann.

Nobili's electrochemische Figuren.

Nobili **) hat einige neue Betrachtungen über die regenbogenfarbenen Anlaufungen mitgetheilt, die nach ihm Nobili's electrochemische Figuren genannt worden sind; sein Zweck ist dieſsmal, Aufklärungen über den Weg des electrischen Stromes zu geben, wie er von der Figur der Anlaufungen

---

*) Baumgartner's Zeitschrift, III. 182.

**) Poggend. Annal. XXXIII. 537.

angedeutet wird. Ich mufs im Uebrigen auf die Abhandlung verweisen.

Electrochemie. Fortsetzung von Faraday's Versuchen.

Ich habe in den vorhergehenden Jahresb. 1833, pag. 38.; 1834, pag. 36., und 1835, pag. 35., über die ersten fünf Fortsetzungen von Faraday's Untersuchungen über die Electricität berichtet, welche mit der höchst merkwürdigen Entdeckung der Electricitäts-Erregung durch den Magnet begonnen wurden, und die sich von dieser Seite her allmälig über die hydro-electrischen und chemischen Theile der Electricitätslehre verbreiteten. Ich habe nun noch über fernere Fortsetzungen zu berichten.

Die sechste Fortsetzung *) enthält Untersuchungen über die Ursache eines Factums, welches im Verlaufe derselben vorkam, dafs nämlich, wenn die von der Zersetzung von Wasser entwickelten Gase mit einem Theil eines Platindraths in Berührung kamen, eine allmälig zunehmende Verminderung ihres Volumens statt fand. Dafs diefs von den Wirkungen des Platins auf Knallgas herrühre, war leicht zu vermuthen, aber es verdiente untersucht zu werden, unter welchen Umständen der Drath diefs veranlafste. Faraday glaubte dann zu entdecken, dafs ein Platindrath, der als positiver Leiter bei Entladung der electrischen Säule durch eine Flüssigkeit, z. B. verdünnte Schwefelsäure, angewendet werde, dieses Vermögen erlange; aber bei Abänderung des Versuchs zeigte es sich bald, dafs hierzu nur eine absolut reine Metallfläche erforderlich war, und dafs durch Scheuern, Glühen, Behandeln mit Säuren oder Alkalien, wodurch die fremden, sonst unbemerkbaren Bedeckungen entfernt werden, diese Wirkung beim Platin hervorgerufen wird, dafs also die An-

*) Poggend. Annal. XXXIII. 149. Aus den Phil. Transact. für 1834.

wendung desselben als positiver Leiter auf keine andere Art als durch Reinigung der Oberfläche wirkte. Seine Versuche zeigen, daſs absolut reines Platin, welches als Drath oder Scheibe in einem Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas gelassen wird, die Vereinigung der letzteren bedingt, anfangs langsam, zuletzt aber unter merklicher Erwärmung, die sogar bis zur Explosion gehen kann. Aber nicht genug, daſs er nachgewiesen hatte, daſs diese Erscheinung bei der gewöhnlichen Lufttemperatur bei dem geschmiedeten Platin statt finde; er versuchte auch dieselbe zu erklären. Die Erklärung lautet folgendermaaſsen: »Feste Körper üben auf Gase eine Attractionskraft aus, durch welche die Elasticitätskraft der letzteren auf der Oberfläche des festen Körpers bedeutend vermindert wird. Das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas kommen hier in einen solchen Zustand von Zusammendrückung, daſs ihre gegenseitige Verwandtschaft bei der vorhandenen Temperatur erregt wird. Durch ihre verminderte Elasticitätskraft geben sie nicht allein leichter der Attraction des Metalles nach, sondern sie kommen auch in einen die Vereinigung mehr begünstigenden Zustand, weil ein Theil der Kraft, worauf ihre Elasticität beruht, und welche der Vereinigung entgegengewirkt haben würde, nun nicht mehr da ist; das Resultat der Verbindung ist die Bildung von Wassergas und die Erhöhung der Temperatur. Da aber die Attraction des Platins zu dem gebildeten Wasser nicht gröſser, ja kaum so groſs ist als zu den Gasen (denn das Platin kann kaum als hygroscopisch angenommen werden), so breitet sich der Wasserdampf schnell durch das Gasgemenge aus. Dadurch bleibt das Platin entblöſst, so daſs neue Theile des Gasgemenges damit in Berührung kommen,

in Wasserdampf verwandelt, und im Gasgemenge zerstreut werden. Auf diese Weise schreitet der Prozefs weiter fort, unterdessen sich die Temperatur allmälig erhöht, wodurch er so beschleunigt werden kann, dafs Explosion eintritt.«

Bei dieser Erklärung kann indessen die Bemerkung gemacht werden, dafs die Zurückführung solcher wunderbaren Phänomene auf ganz gewöhnliche Gesetze und Verhältnisse nicht eher einen eigentlichen Werth hat, als bis alle oder wenigstens die meisten der dazu gehörigen Erscheinungen in die Erklärung mit einbegriffen werden können. Die obige Erklärung zeigt wohl eine Ursache, warum Sauerstoff und Wasserstoff auf der Oberfläche des Platins in Wasser verwandelt werden und dadurch Wärme entsteht, und es bekommt dadurch den Anschein, als sei der gordische Knoten gelöst. Gleichwohl, setzen wir in der Erklärung die Worte G o l d oder S i l b e r statt des Wortes P l a t i n, so enthält die Erklärung nichts, was zeigt, dafs nicht die Grundursache der Erscheinung genau auf dieselbe Art statt habe, denn gleich wie bei der Anwendung von Platin, ist bei den Gasatomen die halbe Repulsionskraft (d. h. diejenige, welche auf der dem Metalle zugewandten Seite der der Metallfläche zunächst gelegenen Gasatome wirken würde) aufgehoben, so dafs die allgemeine Anziehung zur Metallfläche und die Verdichtung auf derselben auch hier vorhanden sein müfste; allein das Phänomen findet nicht statt, wie Jedermann weifs. Die Oberfläche des Platins besitzt demnach eine specifische Eigenschaft, die bei Gold oder Silber entweder fehlt, oder richtiger nur in einem höchst unmerklichen Grad vorhanden ist, und auf dieser specifischen Eigenschaft beruht das Phänomen. Es ist nicht meine Meinung, dafs die

gegebene Erklärung unrichtig sei in der Annahme, dafs eine Condensirung von Gasen auf der Oberfläche fester Körper statt finde; im Gegentheil ist diese Annahme, wie ich glaube, durch viele Erscheinungen erwiesen, wie z. B. dadurch, dafs wenn Luft durch eine enge Röhre fliefst, es hauptsächlich die Centralportion ist, die sich fortbewegt, während nach dem Umkreis hin die Bewegung langsamer, und auf dem Metall selbst vielleicht Null wird. Allein diefs ist eine allgemeine, dem Zustand der Starrheit angehörige Eigenschaft, die uns noch nicht dahin führt, dafs wir begreifen, warum Platin ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas anzündet, und warum Gold diefs nicht thut. Dulong und Thénard haben gezeigt, dafs allerdings alle Körper etwas von der specifischen Kraft des Platins besitzen, die sich bei ihnen mit erhöhter Temperatur steigert, verschieden für ungleiche Körper. Aber die Erhöhung der Temperatur, wenn sie einerseits die Vereinigungs-Begierde gasförmiger Körper vermehrt, arbeitet doch andrerseits ihrer Condensirung auf der Oberfläche des festen Körpers entgegen. Fügen wir dann noch hinzu, was wohl auch mit Grund in diesem Falle nicht übersehen werden kann, dafs diese Eigenschaft des Platins mit der entgegengesetzten im Zusammenhang steht, z. B. im Wasserstoffsuperoxyd die Bestandtheile von einander zu trennen, so sehen wir ein, dafs alles diefs von specifischen Eigenschaften der Materie herrühren müsse, die vielleicht mit denjenigen im Zusammenhang stehen, welche die electrochemischen Verhältnisse der Materie determiniren, die wir aber bis jetzt durchaus nicht begreifen können. Durch Nichts wird die Entwickelung der Wissenschaft mehr gehemmt, als dadurch, dafs man aus zu beschränkten

Ansichten bei den Erklärungen richtig zu verstehen glaubt, was bei mehr erweiterten Ansichten als unbegreiflich erscheint, und zur Lösung des Räthsels neuer Entdeckungen bedarf.

In dieser Untersuchung hat Faraday einige Forschungen über einen zuvor bekannten, aber damit in Berührung stehenden Gegenstand hinzugefügt, nämlich über die Eigenschaft gewisser Gase, in sehr geringer Menge eingemengt, die Wirkung des Platins auf das Knallgas gänzlich zu verhindern, während andere dagegen nur dadurch in der Art wirken, dafs sie verdünnen und sie also verlangsamen. Ein Gemenge von 2 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas kann mit grofsen Quantitäten von gewöhnlicher Luft, Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickgas, Stickoxydulgas, Kohlensäuregas, vermischt werden, ohne dafs dadurch die Wasserbildung auf der Oberfläche des Platins vernichtet wird. Dagegen hört sie gänzlich auf durch Zusatz von nur 1 Procent ölbildendem Gas oder 10 Proc. Kohlenoxydgas, Schwefligsäuregas oder Schwefelwasserstoffgas. Auch für dieses Verhalten findet man in der gegebenen Erklärung keinen Grund. Ein ganz sonderbarer Umstand, den indessen Faraday nicht weiter entwickelt hat, war, dafs das durch Zersetzung von Wasserdämpfen mittelst glühenden Eisens bereitete Wasserstoffgas, in richtiger Proportion mit Sauerstoffgas gemengt, mit diesem nicht allein nicht vereinbar war unter Einflufs des Platins, sondern die Wirkung des Platins auf ein 4½mal gröfseres Volumen Knallluft, mit auf nassem Wege entwickeltem Wasserstoffgas bereitet, sogar zerstörte. Faraday vermuthet, es habe diefs in eingemengtem Kohlenoxydgas seinen Grund, dessen Gegenwart jedoch nicht nachgewiesen wurde. Indessen da man

nun weiſs, daſs brennbare Körper, je nachdem sie auf trocknem oder nassem Wege, d. h. bei hoher oder niedriger Temperatur, hervorgebracht oder abgeschieden worden sind, ungleiche Brennbarkeit haben, so verdiente es untersucht zu werden, ob nicht dieser, mit der Verschiedenheit in den Eigenschaften bei isomerischen zusammengesetzten Körpern verwandte Zustand, gleich wie bei mehreren Metallen, bei Kohle und Kiesel, auch bei dem Wasserstoff statt finde.

Siebente Fortsetzung *). Sie behandelt drei besonders wichtige Gegenstände. Der erste betrifft die Auffindung einer Methode, um mit Sicherheit die Quantität von Electricität in einem electrischen Strom zu messen; der zweite: zu beweisen, daſs ein Strom von einer gegebenen Quantität EE. in einer Flüssigkeit, wo das Leitungsvermögen hinreichend groſs ist, um dem freien Durchgang des electrischen Stroms kein Hinderniſs entgegen zu setzen, stets dieselbe Quantität Wasser zersetzt, oder, mit anderen Worten, dieselbe Quantität von Wasserstoffgas hervorbringt; und der dritte, daſs ein und derselbe electrische Strom, den man durch zersetzbare Körper nach einander leitet, aus ihnen allen gleiche Aequivalente der verbundenen Körper abscheidet, z. B. aus Wasser und aus Chlorwasserstoffsäure am negativen Drath eine gleiche Quantität Wasserstoff, aus geschmolzenem Chlorblei oder Chlorsilber eine Quantität Blei oder Silber, die mit dem Wasserstoff bei den ersteren ein chemisches Aequivalent ist, so daſs also die electrischen Relationen der Körper gleichen bestimmten Quantitäts-

---

*) Poggend. Annal. XXXIII. 301 u. 481. Aus den Phil. Transact. für 1834.

Verhältnissen unterworfen sind, wie ihre relativen Atomgewichte.

Diese drei Umstände glaubt Faraday durch diese Versuche erwiesen zu haben, und in der That hat er durch diese verdienstvolle Arbeit eine Möglichkeit bereitet, die theoretische Forschung auf sicherere Standpunkte, als sie vorher hatte, zu bringen.

Die erste und zweite der erwähnten Fragen fallen bei der Entwickelung fast in eine und dieselbe zusammen. Faraday ermittelte durch Versuche, dafs bei der Entladung einer und derselben electrischen Säule, mittelst desselben Platinleiters, durch eine mit Wasser in ungleichen Verhältnissen verdünnte Schwefelsäure, stets in gleicher Zeit eine gleiche Quantität Wasserstoffgas und Sauerstoffgas erhalten wurde, wenn beide aufgesammelt wurden, oder eine gleiche Quantität von Wasserstoffgas, wenn die Vorrichtung so beschaffen war, dafs dieses allein aufgefangen wurde, es mochte die Menge der Schwefelsäure im Wasser gröfser oder geringer sein, wenn überhaupt nur eine gewisse Menge Säure da war und das Wasser leitend machte *). Ein Gemische

*) Hierbei könnte jedoch, wie mir scheint, ein Beobachtungsfehler begangen worden sein. Bei dem Durchgang des electrischen Stroms durch die saure Flüssigkeit sammelt sich Säure in überwiegender Menge am + Drath und Wasser am — Drath, und die Menge mufs mit der ungleichen Menge der Säure variiren. Wenn aber eine gewisse Quantität EE. auf diese Theilung in Wasser und concentrirtere Säure verwendet wird, so müssen, wie es scheint, in der Quantität von Wasser, die in ihre Bestandtheile zersetzt wird, Abweichungen statt finden. Wenn auch die Summe beider Zersetzungen jedes Mal dieselbe ist, so können doch beide Arten unter sich in relativer Quantität variiren. Wirklich fand Faraday, dafs grofse Leiter-Oberflächen weniger Gas gaben, schrieb es aber einer gröfseren Auflösung des Gases in der Flüssigkeit zu, in-

von 1,336 spec. Gewicht gab die gleichförmigsten Resultate. Er fand ferner, dafs die Quantität von entwickeltem Wasserstoffgas in einer gegebenen Zeit dieselbe blieb, wenn die angewandten Leiter von Platin Dräthe von gröfserem oder geringerem Durchmesser, oder Scheiben von gröfserer oder geringerer Breite, und mehr oder weniger tief in die Flüssigkeit eingesenkt waren, und dafs also die Quantität des entwickelten Wasserstoffgases von der Gröfse der in die Flüssigkeit eingesenkten Leiterfläche unabhängig war. Ferner gibt er an gefunden zu haben, dafs dieselbe Paaren-Anzahl in der Säule, stärker oder schwächer geladen (was hiermit verstanden wird, ist nicht bestimmt angegeben, es wäre aber ganz falsch, wenn damit gemeint wäre: aufgebaut mit Flüssigkeiten von ungleicher electromotorischer Kraft)*), dieselbe Quantität von Wasserstoffgas gab, so wie sich auch ein gleiches Verhältnifs zeigte, wenn die Säule das eine Mal aus 5 Paaren, das andere Mal aus 40 Paaren bestand, wenn nur Platten von derselben Gröfse angewendet wurden. Hierdurch wurde Faraday zu folgendem Resultat geleitet: *Wird Wasser dem Einflufs des electrischen Stroms ausgesetzt, so wird stets eine Portion*

---

dem dasselbe auf einer Oberfläche von gröfserer Erstreckung entbunden werde.

*) Die Ausmittelung dieses Punktes ist von bedeutender Wichtigkeit; denn wäre die Beobachtung unrichtig, so wäre in dem Uebrigen ein bedeutender Grad von Sicherheit verloren. Faraday beschreibt seine Versuche mit einer Ausführlichkeit, die ich nicht tadeln will, wenn sie auch zuweilen zu entbehren gewesen wäre; aber an dieser Stelle beschränkt er sich blofs auf Folgendes: »On using batteries of an equal number of plates, strongly and weakly charged, the results were alike.«

tion davon zersetzt, deren Menge der Quantität von Electricität proportional ist, ohne dafs ein Einflufs auf diese Menge ausgeübt wird von der Intensität des electrischen Stroms, oder von der in die Flüssigkeit eingesenkten gröfseren oder geringeren Oberfläche, oder im Uebrigen von dem gröfseren oder geringeren Leitungsvermögen der Flüssigkeit.

Nachdem dieses gegeben ist, mufs offenbar die Quantität von Wasserstoffgas, die sich bei der Entladung der electrischen Säule durch z. B. verdünnte Schwefelsäure, worin die Säure keine Zersetzung erleidet, ein Maafs für die Quantität der hindurchgegangenen Electricität werden. Hat man nun eine solche Einrichtung getroffen, dafs bei einer Zersetzung mittelst der electrischen Säule, wobei verdünnte Schwefelsäure von 1,336 der Wirkung der Ausladung ausgesetzt wird, das entwickelte Wasserstoffgas aufgefangen und gemessen werden kann, und dafs von demselben electrischen Strom noch andere Zersetzungen, die eine nach der anderen, ausgeübt werden, so wird die Quantität des Wasserstoffgases ein Maafs für die Quantität von EE., welche bei den letzteren wirksam gewesen ist. Auf diese Weise kam Faraday zu dem dritten und hauptsächlichsten Resultat seiner Versuche, nämlich: »*dafs das, was dieselbe Quantität EE. zersetzt, chemische Aequivalente sind.*« Der Beweise für diesen Satz sind zwar nicht viele, sie scheinen aber doch für die angeführten Fälle dieses Verhalten darzulegen. So fand er, dafs Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, in Wasser aufgelöst, jede für sich dieselbe Quantität von Wasserstoffgas am negativen Pol gab, welche er im Quantitätsmesser mit verdünnter Schwefelsäure erhalten hatte. Auf dem positiven Leiter

entwickelten die Wasserstoffsäuren Chlor oder Jod, aber keinen Sauerstoff. Als Chlorsilber, und besonders Chlorblei, in geschmolzenem Zustand, zwischen Platindräthen zersetzt wurde, von denen der negative gewogen war, so ergab es sich, daſs das Gewicht des auf dem — Drath haftenden reducirten Metalles dem Volumen des in dem Quantitätsmesser angesammelten Wasserstoffgases entsprach, in der Art, daſs beide chemische Aequivalente waren. Die Quantität des negativen Elementes war nicht so leicht direct zu bestimmen, aber es kann keinem Zweifel unterworfen sein, daſs sie der des reducirten Metalles entsprochen habe. Bei einem der Versuche mit geschmolzenem Chlorblei wurde Blei als positiver Leiter angewendet; hierbei bildete sich wieder Chlorblei, wodurch also der positive Leiter eben so viel an Gewicht verlor, als der negative durch Reduction gewann.

Bei Beurtheilung dieser Versuche will es scheinen, als wäre der Satz, daſs dasselbe Quantum EE. stets dieselbe Gröſse in der Zersetzung gebe, nicht so vollkommen bewiesen, als man wünschen könnte. Die Sache ist vielleicht richtig. Dieſs darf jedoch nicht von einer näheren Kritik des Beweises abhalten. Jeder, der Gelegenheit hatte, das Quantum von chemischer Zersetzung, welches eine neu aufgebaute Säule bewirkt, zu vergleichen mit dem, welches nach 24 Stunden dadurch hervorgebracht wird; der gesehen hat, in welchem Grade der Abstand nicht allein zwischen den Platten in der Säule (d. h. die Dicke des zwischenliegenden Liquidums), sondern auch zwischen den Leitungsdräthen in der Flüssigkeit auf den Gang der Zersetzung influirt, findet nicht in Faraday's Arbeit angegeben, wie man messen kann, was diese wirken in Beziehung auf

eine Aenderung in der Quantität des hindurchgelassenen electrischen Stroms. Nach Faraday's Ausdruck, »schwach oder stark geladen, gibt die Säule gleiche Resultate,« müſste die zersetzende Wirksamkeit der Säule nicht in beständigem Abnehmen begriffen sein, wie wir alle, die wir die electrische Säule zu chemischen Zersetzungen angewendet haben, gefunden zu haben glauben. In den Resultaten dieser Versuche finde ich nichts, was entscheidend genug wäre, um mehr zu beweisen, als daſs, wenn Wasser und geschmolzenes Chlorblei nach einander von demselben electrischen Strom zersetzt werden, die Quantitäten des reducirten Bleies und Wasserstoffs Aequivalente sind. Allein auch hier bedingt, wie ich oben anführte, die Gegenwart der Schwefelsäure im Wasser eine Unsicherheit. Sie muſs eine Abweichung bewirken, die vielleicht zu gering ist, um sich zu zeigen, wenn der Versuch so im Kleinen angestellt werden muſs. Noch eine andere Frage kann hierbei aufgeworfen werden: ist dasselbe Quantum von Electricität nöthig, um 1 Atom Silber und 1 Atom Sauerstoff von einander zu trennen, wie um 1 Atom Kalium von 1 Atom Sauerstoff zu trennen, d. h. um Kräfte von einem so unermeſslichen Unterschied in der Gröſse aufzuheben? Kann die Intensität an Kraft ersetzen, wie sie zur Ueberwindung einer gröſseren Kraft vorauszusetzen ist? Wäre nicht der Umstand denkbar, daſs Verwandtschaften von gleicher Gröſse von demselben Strom gleich überwunden werden, und Verwandtschaften von wenig verschiedenem Grad mit so geringem Unterschied in der Quantität, daſs er im Kleinen in die Beobachtungsfehler fällt? Es ist bekannt, daſs Blei nur mit Schwierigkeit und im Kochen das Chlor vom Wasserstoff scheidet, daſs also

diese Verwandtschaften sehr nahe liegen. Man sieht hieraus, daſs diese Untersuchung von einem weit umfassenderen Gesichtspunkt genommen werden muſs, ehe das Resultat, welches Faraday daraus entnommen hat, als gültig betrachtet werden kann.

Ich habe jedoch noch eine andere Sache zu bemerken. Faraday schlieſst aus seinen Versuchen, daſs dieselbe Quantität Electricität stets gleiche Aequivalente abscheide. Dieſs beweist auch der Versuch mit Wasser und Chlorblei. Aber die wenigsten der zusammengesetzten Körper enthalten ihre Bestandtheile in einer gleichen Anzahl von Aequivalenten, viele enthalten eins vom einen, und 2, 3 und mehr vom anderen, dazu oft mehrere von einem dritten und vierten Element. Da aus der electrochemischen Ansicht so natürlich folgt, daſs in einer Verbindung von A+2B der ursprüngliche electrochemische Zustand dieser 2B nur halb so neutralisirt ist, als der von B in A+B, daſs also dieselbe electrische Kraft, oder dasselbe Quantum von Electricität, erforderlich sein müsse, um A+B, wie um A+2B zu zersetzen, so scheint Faraday die Zersetzung nur solcher Körper durch den electrischen Strom zuzugeben, die nur ein Aequivalent von jedem Element enthalten, weil im umgekehrten Fall die electrische Quantität und die chemischen Aequivalente nicht übereinstimmen würden.

Zur Hinwegräumung dieses anscheinenden Widerspruchs gegen die Erfahrung, daſs auch andere Körper als diejenigen, die man in England als aus einem Aequivalent von jedem Element zusammengesetzt betrachtet, bei der Entladung der electrischen Säule zersetzt werden, stellte Faraday eine Reihe von Versuchen an, wobei einige Körper mit einer unerklärlichen Hartnäckigkeit der Zersetzung wider-

standen, während andere im aufgelösten Zustande leicht zersetzt werden. Diese Zersetzung betrachtet er aber dann als eine rein chemische, bewirkt durch den Wasserstoff oder Sauerstoff aus dem Wasser, die im Entstehungszustand neue Verbindungen eingehen, und die dabei sich zeigenden Körper abscheiden sollen. So z. B. glaubt er, der Stickstoff könne nicht durch die Electricität aus seinen Verbindungen abgeschieden werden, denn wir könnten keine Verbindung anwenden, worin 1 Aequivalent Stickstoff mit 1 Aequivalent eines anderen Elementes verbunden wäre; sondern würde Stickstoff aus dem Ammoniak am + Leiter entbunden, so geschehe diefs durch Oxydation des Wasserstoffs, und werde Stickstoff auf dem — Drath aus der Salpetersäure entwickelt, so geschehe diefs durch eine Reduction, die der Wasserstoff aus dem Wasser bewirke; in beiden Fällen treffe die electrische Zersetzung nur das Wasser. Diese Art von Zersetzung nennt er *secundär*. Ich glaube nicht, dafs diese Art zu schliefsen eine strengere Prüfung verträgt, und wie leicht eine vorgefafste Meinung bestimmend im Urtheil wird, selbst wenn man Irrwege zu vermeiden sucht, findet man leicht aus einem von Faraday's Versuchen, bei welchem er geschmolzenes Antimonoxyd der zersetzenden Wirkung des electrischen Stroms aussetzte und wobei das Metall reducirt wurde. Da Faraday zugibt, dafs dieses Oxyd nicht als Sb+O betrachtet werden kann, sondern mehrere Atome Sauerstoff enthält, so würde diefs das Gegentheil von der Idee beweisen, zu deren Stütze der Versuch angestellt wurde. Daher nimmt er an, aus Gründen, die gewifs kein Chemiker für zureichend erklären wird, und auf die ich weiter unten zurückkomme, dafs das gewöhnliche Antimonoxyd ein bis-

her ganz unbekannt gewesenes Oxyd, $Sb+O$, eingemengt enthalte, und dafs es dieses sei, welches von der Electricität reducirt werde. Wäre das von Faraday gesuchte Verhalten richtig, dafs nämlich keine anderen electrischen Zersetzungen statt finden, als die, wo die Verbindung ein Aequivalent oder Atom von jedem Bestandtheil enthält, und dafs alle anderen secundär, d. h. durch chemische Wirkung anderer hierbei freiwerdender Körper hervorgebracht sind, so könnte z. B. in einer Lösung von zweifach schwefelsaurem Kali am —Drath kein Kali abgeschieden werden, was doch in der That geschieht. — Wir dürfen hoffen, dafs dieser ausgezeichnete Naturforscher bei fernerer Verfolgung dieser Versuche von erweiterteren Ansichten ausgehen werde.

Faraday glaubt, aus Gründen, die ich nicht für gültig halte, dafs seine Versuche zu so veränderten Ansichten in der Theorie der Wissenschaft führen, dafs unsere gewöhnlichen Wissenschafts-Benennungen zu einem richtigen Ausdruck der Ideen, zu denen die Resultate leiten, unzureichend werden; daher hat er andere eingeführt, von denen ich aber nicht glaube, weder dafs sie in irgend einer Hinsicht nothwendig waren, noch dafs sie befolgt zu werden verdienen. Die von ihm in der Abhandlung angewandte neue electrochemische Terminologie besteht in Folgendem: Electrolyt, ein Körper der von der EE. zersetzt wird; daher electrolytisch, electrolysiren. Electrode (Electricitätsweg), der Leiter vermittelst dessen die Electricität dem zu zersetzenden Körper zugeleitet wird. Faraday befolgt die in England gewöhnliche Ansicht, nur eine Electricität anzunehmen, daher können die Leiter nicht mehr positiv oder negativ genannt werden, sondern der +Leiter wird Anode (Zuweg) und der

— Leiter Kathode (Abweg) genannt. Die Körper, welche durch die electrochemische Zersetzung zu den Polen transportirt und daselbst abgeschieden werden, nennt er Jone (Gänger); diejenigen, welche zum positiven gehen, heifsen Anione (Aufgänger), und die, welche zum negativen gehen, Kathione (Niedergänger). Er hat sogar ein Verzeichnifs der vorzüglichsten Anione und Kathione mitgetheilt. Die Eigenschaft von Anion und Kathion ist, nach Faraday's Ansicht, so positiv, dafs z. B. Schwefel, der ein Kathion ist, bei der Reduction der Schwefelsäure durch die Säule nur dadurch auf der Anode (dem + Leiter) hervorkommen kann, dafs die Säure durch den freiwerdenden Wasserstoff reducirt wird. Dafs eine, auf die Vorstellung von nur einer Electricität gegründete, neue Nomenclatur niemals überflüssiger gewesen ist, als in dem Augenblick, wo die electrochemische Theorie, welche ohne zwei entgegengesetzte electrische Kräfte keinen Sinn hätte, auf dem Wege ist, eine so kräftige Stütze zu gewinnen, wie durch die electrischen Quantitäts-Verhältnisse, welche Faraday nachzuweisen gesucht hat, fällt Jedermann in die Augen.

Versuche über die Gesetzé für das einfache hydroelectrische Paar.

Ueber verschiedene der Verhältnisse, welche eine ungleiche electrische Wirksamkeit in dem hydroelectrischen Paar bestimmen, haben die Gebrüder Rogers *) eine Reihe von Versuchen angestellt. Sie haben dabei nichts nachgewiesen, was nicht schon vorher bekannt gewesen wäre, indem dieselbe Materie bereits von Fechner, Marianini u. a. untersucht worden ist. Ihr Gegenstand war die Ungleichheit der electrischen Vertheilung, 1) je nachdem ungleiche Flächen von Kupfer und Zink ein-

*) Silliman's American Journal of Science, XXVII. 39.

getaucht wurden, wobei sie fanden, daſs die Vergröſserung der Zinkfläche entweder keine oder eine nur wenig bemerkenswerthe Vermehrung bewirkte, was also das Gegentheil von dem ist, was bei Vergröſserung der Kupferfläche statt findet. Was hierbei ihren Versuchen Werth gibt, sind die vielen Wiederholungen und genauen Bestimmungen der Gröſse in der Drehungskraft der Magnetnadel, je nach den ungleichen eingetauchten Flächen. Inzwischen muſs bemerkt werden, daſs die Resultate dabei nicht so constant waren, daſs sich davon Gesetze ableiten lassen möchten. Als z. B. die Kupferfläche gegen die Zinkfläche verdoppelt wurde, variirte die Vermehrung in der Drehungskraft zwischen dem 1½- und 2fachen von dem, was sie bei gleicher Fläche war, was sie auch mit Ritchie's Angabe im Widerspruch fanden, daſs die Energie in geradem Verhältniſs mit der Fläche der Körper vermehrt werde. 2) Nach der ungleichen Zwischenzeit, die zwischen einer jeden Eintauchung derselben Metalle verflossen ist. Es ist bekannt, daſs Zink und Kupfer, nachdem sie in der Säule eine abnehmende Wirksamkeit hervorzubringen angefangen haben, dieselbe nach einiger Ruhe wieder erlangen (Jahresb. 1833, p. 33.), und die Länge dieser Ruhe influirt in einem gewissen Grade auf die Wiedergewinnung von Kraft. Die Gebrüder Rogers bemühten sich, so viel es sich thun lieſs, den Unterschied zwischen der electrischen Spannung im ersten Einsenkungs-Augenblick und der Spannung, welche, nach rascher Abnahme der ersteren, nachher permanent wurde, zu bestimmen, und fanden, daſs erstere 4 bis 6 Mal und mehr die (so zu sagen) permanente übersteigt. Sie fanden, daſs die Ruhe die Energie des ersten Augenblicks aber nicht die permanente vermehrte. —

3) Nach ungleichen Temperaturen, wobei sie die Zunahme der Drehungskraft mit der Temperatur in der angewandten Flüssigkeit bestimmten, welche letztere aus 1 Theil Schwefelsäure und 100 Theilen Wassers bestand. Wenn z. B. die Drehung bei +75° Fahrenh. 70° war, so wurde sie 84 bei 100°, 103 bei 130°, 113 bei 150°, 118 bei 170°, 135 bei 200°, und 147 bei 210°. Diese Versuche sollen fortgesetzt werden. Sie bemerken, dafs die aufserordentliche Drehungskraft im ersten Augenblick der Eintauchung wohl schwerlich vereinbar sei mit der Vorstellung, dafs die chemische Einwirkung der Metalle auf die Flüssigkeit das erste Moment der Electricitäts-Entwickelung sei, indem diese Einwirkung dann noch nicht sichtlich begonnen, sich noch keine Spur von Wasserstoffgas entwickelt habe. Geht dagegen diese Entwickelung nachher rasch fort, so ist die permanente Drehungskraft vielfach schwächer.

Magnetische Kraft. Magneto-electrische Bewegungs-Apparate.

Die rasche Erregung der magnetischen Kraft, und die eben so rasche Umkehrung ihrer Polarität durch einen electrischen Strom, haben zu dem Versuch Veranlassung gegeben, eine auf diese Weise hervorgebrachte Abwechselung von Anziehungen und Abstofsungen als eine in technischer Hinsicht anwendbare Bewegung zu benutzen. In wie fern diefs glücken wird, ist jetzt noch nicht vorauszusehen, indessen verdienen die ersten Versuche bekannt zu werden. Der Baumeister Jacobi in Königsberg hat dem französischen Institut folgende Angabe über ein solches Bewegungsmittel mitgetheilt *): Der Appa-

*) L'Institut 1834, p. 394. Se. Exc. der Minister der auswärtigen Angelegenheiten hat der Akademie der Wissenschaften den vom schwedischen Consul in Königsberg über diese Versuche gemachten Bericht mitgetheilt.

rat besteht aus zwei Systemen von eisernen Stäben, aus weichem, nicht stahlartigem Eisen, 8 Stück in jedem System. Jeder Stab ist 7 Zoll lang und 1 Zoll dick. Diese beiden Systeme sind relativ zu einander symmetrisch auf zwei runden Scheiben angebracht, so dafs sich die Enden oder Pole der Stäbe gegen einander über befinden. Die eine Scheibe ist fest, während die andere sich um eine Axe in ihrem Mittelpunkt drehen kann, wobei die Stäbe des beweglichen Systems so nahe wie möglich an denen des befestigten vorbeigehen. Die 16 Stäbe sind mit einem 320 Fufs langen Kupferdrath umwunden, der $1\frac{1}{4}$ Linie dick ist, und dessen beide Enden mit den Polen eines hydroelectrischen Apparats in Berührung stehen. Durch den letzteren werden die Eisenstücke in Magnete verwandelt, deren ungleichnamige Pole also einander anziehen, und deren gleichnamige sich abstofsen. Durch eine von Ampére erfundene einfache Construction, das sogenannte Gyrotrop (Stromwender), kann die Polarität augenblicklich geändert werden, wodurch ungleichnamige Pole, in dem Augenblick wo sie übereinander gekommen sind, in gleichnamige verwandelt werden und einander abstofsen in der Bewegungs-Richtung, welche das bewegliche System hat, und welches von selbst durch seine Schwungkraft die Pole an einander vorbeiführen würde. Der erwähnte Apparat ist nur als ein Modell zu betrachten; das bewegliche System wiegt 70 Pfund, und kann also vermöge seines Gewichts die Stelle eines Schwungrads vertreten. Mit einem so schwachen Gemische von Wasser und Salpetersäure, dafs die Metalle des hydroelectrischen Paars kaum eine Gasentwickelung darin hervorbringen, kann die Polarität 12 bis 16 Mal in der Minute umgewechselt und 12 Pfund einen Fufs

in der Secunde gehoben werden. Jacobi glaubt, dafs die Vermehrung der Bewegungskraft mit einem solchen Apparat fast ohne Grenze sei, und dafs die Unterhaltung ihrer Wirksamkeit weniger kosten würde, als die Wirksamkeit irgend einer anderen Kraft.

Einen ähnlichen Versuch, nur in anderer Art, hat Botto *) gemacht. Sein Apparat besteht aus einem in der Mitte aufgehängten Pendel, so wie man sie in den Tactmessern (Metronomen) hat. Das untere Ende des Pendels trägt einen Electromagnet, der zwischen zwei anderen, gleich grofsen, fest sitzenden Electromagneten schwingt, deren Polarität mittelst eines Gyrotrops invertirt wird, in dem Augenblick, wo der Pol des Pendelmagnets einen von ihnen berührt. Die obere Hälfte des Pendels ist mit einer Art Schwungrad in der Art in Berührung gesetzt, dafs dadurch die Bewegung regulirt wird.

Gewöhnliche Magnete. Einflufs der Ungleichförmigkeit des Eisens.

Baumgartner **) hat durch verschiedene Versuche nachgewiesen, dafs Ungleichförmigkeit in der Masse, woraus ein künstlicher Magnet besteht, ein bedeutendes Hindernifs für die Annahme von magnetischer Polarität ist. Bei Stahlstäben bewirkt eine ungleichförmige Härtung eines sonst gleichförmigen Stahls, oder ein ungleichförmiger Gehalt an Kohlenstoff in der Masse, dieselbe Verminderung in der Capacität für magnetische Polarität, mit dem Unterschied, dafs im ersteren Fall das Hindernifs durch eine gleichförmigere Härtung zu beseitigen ist, während im letzteren Fall der Fehler unverbesserlich bleibt. Ganz dasselbe gilt auch in Betreff der Capacität von weichem Eisen für die Polarität der

*) L'Institut 1834, p. 400.

**) Baumgartners Zeitschrift, III. 66.

Breite und 90° westlicher Länge von Greenwich fand, setzt Capitain Rofs*), nach den während seines Aufenthalts in den Polarregionen (1829 — 1833) gemachten Beobachtungen, auf 70° 5' 17" nördlicher Breite und 96° 45' 18" westlicher Länge von Greenwich.

Bestimmung der magnetischen Intensität.

Snow Harris**) hat einige Untersuchungen angestellt über die Sicherheit in der Bestimmung der verschiedenen magnetischen Intensität in den ungleichen Regionen der Erde, vermittelst der Anzahl von Schwingungen einer bestimmten Magnetnadel in einer bestimmten Zeit. Diese Versuche scheinen darzuthun, dafs in dieser Methode viel Unsicherheit liege, die jedoch zum Theil überwunden werde, wenn die Schwingungen im luftleeren Raume geschehen, und die Nadel auf eine solche Weise aufgehängt ist, dafs 1) ihr Schwerpunkt in die Culminationslinie fällt, und 2) die Aufhängung im Schwerpunkt geschieht, und die Nadel dann vermittelst eines vor- und rückwärts schiebbaren Gewichts in die horizontale Lage gebracht wird. Die Schwierigkeit, hierzu eine Schwingungsnadel zu bekommen, deren Polarität nicht verändert wird, oder zu entdecken, ob sich die Polarität verändert, macht eine neue Unsicherheit. Um Veränderungen in der Polarität der Nadel zu entdecken, bedient er sich des Umstandes, dafs die Schwingungen unter dem Einflusse eines nahe an der Nadel liegenden Metalls rascher abnehmen, als wenn kein Metall sich in der Nähe befindet. Er macht einen Ring von Kupfer, von fast gleichem oder nur haarbreit gröfserem Durchmesser als die Länge der Nadel, hängt denselben so auf, dafs er um die Nadel herum schwingen kann, und bestimmt

*) Poggend. Annal. XXXII. 224.
**) Edinb. N. Phil. Journ. XVII. 196.

durch die Anzahl von Schwingungen, die der Ring in einer gegebenen Zeit macht, ob die Nadel seit der letzten Untersuchung an Polarität verloren hat.

Abweichungen der Magnetnadel.

Der in den vorigen Jahresberichten erwähnte Verein, zur Untersuchung der magnetischen Abweichungen an vielen von einander entfernten Punkten auf der Erde zu denselben Tagen und Zeiten, besteht noch fort. Bis jetzt sind noch keine zusammengestellten Resultate zur öffentlichen Kenntnifs gelangt. Dove *) hat eine Reihe von Beobachtungen über die täglichen und jährlichen Veränderungen der magnetischen Abweichung angestellt. Die Nadel geht nun täglich durch den Meridian, kommt aber nicht so weit östlich von diesem als sie westlich geht. Folgendes sind die mittleren Oscillationen für die einzelnen Monate:

	Höchste östliche Abweich.	Stunde Morgens.	Höchste westliche Abweich.	Stunde Nachmitt.	Länge des beschriebenen Bogens.
März	4'44",6	8h 20'	6'28",2	1h 20'	11'12",8
Mai	4 30 ,7	8 20	8 10 ,9	1 20	12 41 ,8
Juni	5 33 ,3	7 20	7 26 ,5	1 40	12 58 ,8
August	4 43 ,4	7	7 37 ,8	1 20	12 21 ,2
Sept.	2 48 ,8	7 20	8 37 ,0	1	11 25 ,8
Nov.	1 36 ,6	8 20	7 1 ,2	1 40	8 37 ,8
Dec.	8 ,7	7	3 41 ,1	1	3 49 ,8

Die mittlere Oscillation = 9'51",8 fällt also in den October. Das Maximum der östlichen Abweichung variirt mehr in der Tageszeit als das der westlichen, was auch nothwendig so sein mufs, wenn die Temperatur-Veränderungen des Erdkörpers innerhalb der täglichen Periode die Ursache dieser Abweichungen sind, da die Zeit des täglichen Maxi-

*) Poggend. Annal. XXXI. 97.

mum der Wärme in der jährlichen Periode sich wenig verändert, die des Minimum dagegen variirt. Auch scheint die Magnetnadel Morgens zu der Zeit durch den Meridian zu gehen, wo die Temperatur die mittlere des Tages ist.

Magnetische Beobachtungen in Göttingen.

Unter der Leitung von Gaufs werden in Göttingen mit den im Jahresb. 1834, p. 44., erwähnten verbesserten Apparaten wichtige magnetische Beobachtungen angestellt *). Schärfer als alle früheren zeigt dieser Apparat die geringsten Variationen in der Stellung der Nadel, wodurch sich die täglichen, jährlichen und die von den Jahreszeiten abhängigen Veränderungen mit Sicherheit bestimmen lassen. Die Beobachtungen werden zweimal täglich gemacht, um 8 Uhr Morgens und um 1 Uhr Mittags, also zu den Zeiten, wo die Variationen am gröfsten sind. Aufserdem sind gewisse Tage festgesetzt, an denen Beobachter in anderen Ländern mehrere Male in der Stunde gleichzeitige Beobachtungen anstellen. In Göttingen war die westliche Abweichung der Magnetnadel in den beigesetzten Monaten von 1834 folgende:

	8 Uhr Morgens.	1 Uhr Mittags.
März, letzte Hälfte.	18°38′16″,0	18°46′40″,4
April	— 36 6,9	— 47 3,8
Mai	— 36 28,2	— 47 15,4
Juni	— 37 40,7	— 47 59,5
Juli	— 37 57,5	— 48 19,0.

Die magnetische Intensität für Göttingen wurde an drei verschiedenen Tagen bestimmt, und gab als Werth für die horizontale Kraft:

*) Poggend. Annal. XXXII. 562.; XXXIII. 426.

17. Juli = 1,7743
20. « = 1,7740
21. « = 1,7761.

Wrangel *) hat eine Reihe von Beobachtungen über die täglichen Variationen der Magnetnadel in Sitka auf der Nordwest-Küste von Amerika angestellt.

Hällström und Kupffer **) haben die Neigung der Magnetnadel zu Helsingforſs = 71° 39′ 40″,2 gefunden.

Reich ***) fand sie zu Freiberg in Sachsen nach dem Mittel aus einer Menge, zu verschiedenen Jahreszeiten angestellter, Beobachtungen:

Morgens = 67° 24′,06
Abends = 67° 23′,95,

demnach so gleich, daſs der Unterschied nicht die Gröſse gewöhnlicher Beobachtungsfehler übersteigt.

Wärme. Mathematische Theorie der Wärme.

Die mathematische Theorie der Wärme ist von den ausgezeichnetsten Geometern verschiedener Zeiten bearbeitet worden. Nach Lambert, der den ersten Versuch machte, den Calcul darauf anzuwenden, haben Biot 1804, Fourier 1807, Laplace 1810, Lamé 1833, Beiträge dazu geliefert, unter welchen der von Fourier der umfassendste war. Dieselbe Materie ist nun der Gegenstand der Speculation des gröſsten noch lebenden Geometers unserer Zeit gewesen. Poisson hat die Resultate davon in einer Arbeit herausgegeben, die er *Theorie mathématique de la Chaleur* nennt, und die den zweiten Theil eines *Traité de physique mathématique* ausmacht, welche von ihm herausgegeben wird,

*) Poggend. Annal. XXXI. 193.
**) A. a. O. pag. 198.
***) A. a. O. pag. 199.

und aus einer Sammlung von mathematischen Abhandlungen über physikalische Gegenstände besteht. Sie folgen nicht in einer vorher bestimmten Ordnung auf einander, und der erste Theil enthält: *Nouvelle Théorie de l'action capillaire*, 1831 herausgekommen. Um einen allgemeinen Begriff vom Inhalt des Werks zu geben, setze ich des Verfassers eigenes Resumé hierher *). »Indem ich diese Arbeit Théorie mathematique de la Chaleur nenne, will ich damit zu erkennen geben, dafs es sich hier darum handelt, durch eine strenge Berechnung, von einer auf Erfahrung und Analogie gegründeten allgemeinen Hypothese über die Mittheilung der Wärme, Alles abzuleiten, was daraus folgen mufs. Diese Folgerungen sollen dann eine Transformation der Hypothese selbst ausmachen, zu der sie nichts hinzufügen, und von der sie nichts wegnehmen, und ihre vollkommne Uebereinstimmung mit den beobachteten Erscheinungen läfst keinen Zweifel über die Richtigkeit der Theorie. Indessen würde diese Theorie, um vollständig zu sein, die in Gasen, in Flüssigkeiten und selbst in starren Körpern durch die Wärme hervorgebrachten Bewegungen umfassen. Allein die Geometer haben diese schwierige Ordnung von Fragen, die auch die Passatwinde, die Strömungen im Weltmeer und die täglichen Variationen des Barometers in sich begreift, noch nicht angegriffen. In der gegenwärtigen Stellung der Wissenschaft ist der Gegenstand der mathematischen Theorie der Wärme nur die Mittheilung der Wärme von dem einen nahe liegenden Theile zum anderen, in dem Innern starrer und flüssiger Körper, und auf Entfernung zwischen getrennten Körpern. In dieser

*) L'Institut, 1834, No. 54. p. 167.

doppelten Hinsicht habe ich nichts übergangen, um die Arbeit so vollständig als möglich machen zu können.« — Es unterliegt auch keinem Zweifel, daſs sie nicht zu den Haupt-Documenten der Physik gehören werde.

Strahlende Wärme.

Die in den beiden letzten Jahresberichten erwähnten Versuche von Melloni, über die Eigenschaften der strahlenden Wärme, sind mit neuen, nicht minder wichtigen und gründlich ausgeführten Fortsetzungen vermehrt worden *). Die Resultate, zu welchen diese neuen Versuche führen, sind folgende: Die strahlende Wärme geht augenblicklich und in gröſserer oder geringerer Quantität durch gewisse feste oder flüssige Körper. Diese sind nicht gerade die diaphanen, da gewisse ganz undurchsichtige oder kaum merklich durchscheinende, dünne Scheiben weit mehr Wärmestrahlen hindurchlassen, als vollkommen durchsichtige von gleicher Dicke.

Es gibt verschiedene Arten von Wärmestrahlen. Sie werden von brennenden Körpern zu gleicher Zeit erzeugt, aber in ungleichen relativen Verhältnissen. Bei manchen Wärme-Entwickelungen fehlen gewisse derselben ganz.

Steinsalz in Scheiben läſst alle verschiedenen Wärmestrahlen in gleicher Quantität hindurch, d. h. hindert den Durchgang einer Art nicht mehr als den einer anderen. Alle übrigen, in gleicher Weise in Scheibenform angewendeten Körper lassen eine um so geringere Anzahl von Wärmestrahlen hindurch, um so geringer die Temperatur der Wärmequelle ist; aber dieser Unterschied wird weniger bedeutend in dem Grade als die Scheibe dünner wird. Daraus scheint hervorzugehen, als würden die Wärmestrah-

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 337.

len ungleicher Quellen in gröfserer oder geringerer Menge interceptirt, nicht von der Oberfläche der Scheibe oder in Folge eines Absorptionsvermögens, welches mit der Temperatur der Wärmequelle variirt, sondern in den inneren Theilen der Scheibe vermöge einer Absorptionskraft, die ähnlich ist derjenigen, welche gewisse gefärbte Strahlen bei ihrem Durchgange durch gefärbte Media vernichtet.

Man gelangt zu demselben Schlufs bei Betrachtung der Verluste, welche die von einer Wärmequelle von hoher Temperatur ausgehende strahlende Wärme erleidet, wenn sie durch die auf einander folgenden (in der Vorstellung getrennten und juxtaponirten) Schichten geht, welche eine dicke Scheibe einer diathermanen (für die Wärmestrahlen durchdringlichen) Materie von anderer Natur als Steinsalz bilden. In der That, stellt man sich die Scheibe in Lamellen getheilt vor, und bestimmt durch Versuche, wie viel von den auf jede einzelne Lamelle fallenden Wärmestrahlen hindurchgelassen werden, so findet man, dafs sich der Verlust immer mehr vermindert, je weiter man sich von der Oberfläche, wo die Wärmestrahlen eindrangen, entfernt, bis er zuletzt in einer gewissen Entfernung von dieser Fläche eine unverändert bleibende Gröfse bleibt. Ganz dasselbe findet mit einem Bündel gewöhnlichen Lichts statt, welcher in ein gefärbtes Medium eindringt; denn die anders gefärbten Strahlen verlöschen in den ersten Schichten des Mediums, wobei die Lichtverluste sehr grofs werden, worauf sie dann abnehmen, bis sie constant bleiben, das heifst, bis nur solche noch übrig sind, welche die Farbe des Mediums haben, durch welches sie hindurchgehen.

Ein dritter Beweis für die Analogie zwischen der Wirkung diathermaner Körper auf die Wärme-

strahlen, und der gefärbter Media auf die Lichtstrahlen, wird von Versuchen hergeleitet, angestellt mit Wärmestrahlen, die durch hinter einander befindliche Scheiben verschiedener diathermaner Körper gehen. Lichtstrahlen, die von einer gefärbten, durchsichtigen Scheibe ausgehen, gehen wenig vermindert durch noch eine Scheibe von derselben Farbe, erleiden aber eine bedeutende Interception, wenn die Farbe verschieden ist, und um so mehr, je mehr die Farbe der letzten Scheibe von der der ersteren abweicht. Ganz analoge Erscheinungen finden beim Durchgang der Wärmestrahlen durch Scheiben von verschiedenen hinter einander stehenden, diathermanen Körpern statt. So interceptirt z. B. eine Scheibe von Alaun nur $\frac{1}{10}$ von den Wärmestrahlen, welche durch eine Scheibe von Citronensäure gehen, aber fast $\frac{9}{10}$ von denen, welche durch Borax, und fast alle, welche durch schwarzen Glimmer gehen. Es ist hier zwischen Wärme- und Licht-Strahlen kein anderer Unterschied, als dafs wir für die Verschiedenheiten der letzteren einen Sinn (das Sehvermögen) bekommen haben, keinen aber für die Verschiedenheiten der ersteren, die wir nur durch Untersuchungen gewahr werden.

Steinsalz ist bis jetzt der einzige bekannte Körper, welcher alle Wärme hindurchläfst, und für die Wärmestrahlen das ist, was das Glas für die Lichtstrahlen. Bis jetzt kennen wir also nur einen diaphanen und diathermanen Körper, der auf die Lichtstrahlen und auf die Wärmestrahlen gleich wirkt. Alle anderen, wenn sie auch die Lichtstrahlen ohne Unterschied hindurchlassen, interceptiren doch gewisse Wärmestrahlen und lassen andere hindurch. Diese Eigenschaft, auf die Wärmestrahlen eben so zu wirken wie gefärbte Media auf das Licht, nennt

Melloni, auf Ampère's Vorschlag, *Diathermansie*.

Die in einem durchsichtigen Medium eingemischten gefärbten Stoffe vermindern stets sein Vermögen, Wärmestrahlen hindurchzulassen; ertheilen ihm aber nicht die Eigenschaft, vorzugsweise gewisse Arten von Wärmestrahlen zurückzuhalten und andere hindurchzulassen. Sie wirken auf die Wärmestrahlen ungefähr wie braune Farbstoffe auf den Durchgang der Lichtstrahlen. Grün und Schwarz machen jedoch eine Ausnahme, wenigstens in einigen Arten von gefärbtem Glas; allein diese Farben scheinen doch nur in der Art zu wirken, als dafs sie etwas die Diathermansie modificiren, eine Eigenschaft, die von der Farbe ganz unabhängig ist.

Die Quantität von Wärmestrahlen, die durch zwei Turmalinscheiben geht, die in einer solchen Richtung geschnitten sind, dafs sie die gewöhnlichen Phänomene von polarisirtem Lichte hervorbringen, wird nicht verändert, in welchem Winkel man sie auch sich durchkreuzen läfst. In der Stellung, wo alles Licht von ihnen interceptirt wird, gehen die Wärmestrahlen ganz unvermindert hindurch, gleich wie das Licht in einer anderen Direction unbehindert hindurchgeht. Die Wärmestrahlen unterscheiden sich also von den Lichtstrahlen darin, dafs sie bei einer solchen Transmission keine Art von Polarisation erleiden *). Dagegen besitzen die Wär-

---

*) Melloni, der keinen anderen Schlufs zieht, als den durch seine Versuche klar vor Augen gelegten, führt doch in einer Note an, dafs die Polarisation mittelst Reflection von Wärmestrahlen, die Berard gefunden zu haben glaubte, von Powell nicht nachgemacht werden konnte (Jahresb. 1832, p. 10.), und dafs Lloyd später des letzteren Angabe bestätigt

mestrahlen ein dem des Lichts ganz analoges Refractionsvermögen; sie verhalten sich bei der Brechung durch ein Prisma gleich, bei der Condensirung vermittelst einer Linse können sie parallel gemacht werden, wenn sich die Wärmequelle in dem Focus derselben befindet u. s. w. Die Wärmestrahlen, die vergleichungsweise so zu sagen von ungleicher Farbennüance sind, werden auch ungleich gebrochen, ganz so wie ungleich gefärbte Strahlen; allein diese Versuche können nur mit Prismen oder Linsen von Steinsalz angestellt werden; denn wollte man Glas, Bergkrystall oder andere durchsichtige Substanzen anwenden, so wäre dieſs gerade so, als wollte man die Eigenschaft des Lichts mit aus gefärbtem Glas verfertigten Prismen und Linsen studiren.

Melloni bedauert es, daſs er noch nicht vergleichende Versuche genug habe anstellen können zwischen den Sonnenstrahlen, als Wärmequelle, und terrestrischen Wärmeentwickelungen, die bis jetzt eigentlich den Gegenstand der Untersuchungen ausgemacht haben. Der bei dieser Untersuchung angewendeten waren vier: eine klare, helle Lampenflamme ohne gläserne Umgebung (Locatelli's Lampe mit prismatischem Docht), eine über Alkohol glühende Platinspirale, ein über einer Spirituslampe bis zu 390° erhitzter, umgestülpter kupferner Tiegel, und ein Gefäſs, worin Wasser kochend erhalten wurde. Inzwischen fand er bei Untersuchung der Sonnenstrahlen alle dieselben Arten von Wärmestrahlen, wie in den terrestrischen Wärmequellen; der Unterschied liegt nur in der Proportion,

---

habe, so daſs also die Existenz polarisirter Wärmestrahlen zweifelhaft wird.

nach welcher sie gemischt sind. Uebrigens sind die Versuche, deren Gang hier zu beschreiben zu weitläufig sein würde, mit einer seltenen Klarheit und Faſslichkeit dargestellt.

Melloni *) hat ferner einige neue Versuche über die Veränderlichkeit der Stelle der höchsten Temperatur im Spectrum prismaticum angestellt, welche Stelle bekanntlich mit der Substanz, woraus das Prisma geschliffen ist, variirt, und welche bei einem Prisma von Steinsalz weit über das rothe Ende des leuchtenden Theils vom Farbenbild versetzt wird. Diese Versuche haben dargethan, daſs es nicht bloſs die specifische Eigenschaft der Materie ist, welche diese Verschiedenheit bedingt, sondern daſs sie auch auf der ungleich groſsen Absorption von Wärmestrahlen von verschiedener Brechbarkeit beruht, die statt findet, wenn ungleiche Tiefe der Materie von den Wärmestrahlen durchfahren wird. Wird ein gläsernes oder ein mit Wasser gefülltes hohles Prisma angewendet, der Versuch aber so angestellt, daſs die Seite vom Prisma, auf welche die Strahlen fallen, mit einer Metallscheibe bedeckt ist, die einen, einige Linien breiten Länge-Ausschnitt hat, der mit der Kante des Prisma's parallel läuft, so bekommt man das Maximum der Temperatur auf einer ganz anderen Stelle, wenn diese Oeffnung nahe dem brechenden Winkel gelegt, als wenn sie gegen die Basis geführt wird, so daſs eine gröſsere Glas- oder Wassermasse von den Strahlen durchdrungen wird. Wendet man das Prisma unbedeckt an, so bekommt man natürlicherweise das Mittel zwischen ihnen. Mit einem Prisma von Steinsalz, welches alle Strahlen gleich durchläſst, bekommt

*) L'Institut, 1834, No. 84. p. 410.

man das Maximum von Wärme stets in derselben Entfernung aufserhalb dem rothen Ende, es mögen die Strahlen, vermittelst der erwähnten Vorrichtung, nahe an dem brechenden Winkel oder nahe an der Basis durchgehen, wobei die Gröfse der Masse des Steinsalzes gleichgültig ist.

Herschel's Actinometer.

Herschel *) hat versucht, die Erwärmungskraft der Sonnenstrahlen und die darin vorkommenden Veränderungen zu bestimmen; er wendete dazu ein Thermometer mit sehr grofser Kugel an, die mit einer dunkelblauen Flüssigkeit gefüllt ist. Die Röhre ist graduirt, braucht aber nicht nothwendig zu gewöhnlichen Thermometergraden in Beziehung zu stehen, wenn sie nur sicher sehr kleine Temperatur-Veränderungen angibt. Dieses Instrument hat er Actinometer genannt. Um damit zu beobachten, bestimmt man mit nöthiger Genauigkeit den Stand im Schatten, setzt es dann eine Minute lang den Sonnenstrahlen aus, beobachtet den Stand am Ende der Minute, und bringt es wieder in den Schatten, wo der Stand noch einmal beobachtet wird. Ist eine Verschiedenheit zwischen der ersten und der letzten Angabe, so wird für den Stand im Schatten das Mittel daraus genommen. Das Maafs wird also, um wie viel die Sonnenstrahlen in einer Minute dieses Thermometer über die Temperatur im Schatten steigen machen. Bis jetzt betrafen die Versuche mit diesem Instrument meist die Verminderung in der erwärmenden Kraft, welche die Sonnenstrahlen bei ihrem Durchgang durch ungleich tiefe Schichten der Atmosphäre erleiden. Forbes hat gefunden, dafs 6000 Fufs von den untersten Schichten der Luft, selbst beim klarsten Wetter, den Son-

*) Poggend. Annal. XXXII. 661.

nenstrahlen $\frac{1}{3}$ von ihrer erwärmenden Kraft benehmen.

Einfluſs der Farben auf die Mittheilung der Wärme durch Radiation.

Stark *) hat eine Menge von Untersuchungen angestellt, um auszumitteln, welchen Einfluſs die Farbe auf die Absorption oder Radiation von Wärmestrahlen ausüben kann. Diese Versuche leiteten zu dem Resultat, daſs die Farben einen bedeutenden Einfluſs hierauf haben, ungefähr in folgender Ordnung: Schwarz, Braun, Grün, Roth, Rothgelb, Gelb, Weiſs.

Bei diesen Versuchen wurde offenbar kein Unterschied zwischen der Mittheilung der Wärme durch Radiation und der durch unmittelbare Berührung gemacht. Einer der Versuche bestand z. B. darin, daſs er Waizenmehl anwandte, gemengt mit Kienruſs, mit Umbra, mit Pulver von Gummigutt, und ohne Beimischung; damit füllte er 100 Grad in einem Glasrohr, setzte ein Thermometer hinein, erwärmte bis zu 190° Fahrenheit, lieſs wieder bis zu 180° erkalten, und senkte dann das Rohr in Wasser von 45° F., indem er die Zeit bestimmte, die zur Erkaltung erforderlich war, wo denn das schwarze Mehl 9′50″, das braune 11′, das gelbe 12′ und das weiſse 12′15″ brauchte. — Dieses Verfahren zeigt, daſs Stark weder auf den Unterschied zwischen den beiden Arten, wie sich die Wärme mittheilt, noch auf den Unterschied zwischen der Färbung der Oberfläche eines Körpers und dem Gemenge eines ungefärbten Pulvers mit einem gefärbten Rücksicht genommen habe. Auch hat Powell **) gezeigt, daſs diese Versuche nicht zu den von Stark daraus gezogenen Schlüssen berechtigen, so wie welche

*) Ed. N. Phil. Journ. XVII. 65.

**) A. a. O. p. 228.

Schwierigkeiten sich noch der Möglichkeit entgegenstellen, mit einiger Sicherheit den Einfluſs der Farbe auf die Aufnahme und Abgebung von Wärmestrahlen zu bestimmen.

Specifische Wärme.

Avogrado *) hat über die specifische Wärme verschiedener, besonders zusammengesetzter Körper Versuche angestellt. Die Art der Untersuchung ist folgende: Ein bestimmtes Gewicht Pulver von dem zu untersuchenden Körper wird in ein kleines metallenes Gefäſs gelegt, welches luft- und wasserdicht verschlieſsbar ist. Dieses wird in kochendes Wasser gesenkt, worin es so lange gehalten wird, bis es die Temperatur, die es annehmen kann, angenommen hat. Es wird alsdann herausgenommen und in ein mit einem Thermometer versehenes Wasserbad gesenkt. Das Steigen der Temperatur in diesem letzteren wird von Minute zu Minute gemessen, und das Maximum auf die Weise bestimmt, daſs man den Thermometerstand etwas vorher und etwas nachher beobachtet, und daraus das Mittel nimmt. Aus dieser Temperatur-Erhöhung in einem gegebenen Gewicht Wassers, beim Abkühlen um eine gewisse Anzahl von Graden, wird nun die specifische Wärme des untersuchten Körpers berechnet, mit Berücksichtigung der Correctionen für Nebenumstände. — Diese Methode kann nie mehr als Annäherungen geben, weil eine völlig richtige Schätzung der Nebenumstände nicht möglich ist. Dahin gehören z. B. zwei, die gewiſs nicht mit in die Berechnung aufgenommen wurden, nämlich die ungleiche Quantität von im Gefäſse eingeschlossener Luft, je nachdem das Pulver mehr oder weniger davon verdrängt, und das ungleiche Leitungsvermögen des un-

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 80.

tersuchten Körpers, wodurch bei gleichem Quantum specifischer Wärme das Maximum der Temperatur-Erhöhung im Bade ungleich schnell kommt und dadurch ungleich hoch wird. Da indessen bei einem Gegenstand, über den wir bis jetzt noch keine Versuche von verschiedenen Experimentatoren besitzen, Approximationen nicht ohne Werth sind, so werde ich Avogrado's Zahlen hier hersetzen, mit Hinzufügung der vorher angegebenen, wenn solche vorhanden sind, wobei eine Vergleichung zwischen denen von Avogrado und denen von Neumann (Jahresb. 1833, p. 19.) nicht zum Vortheil für grofse Präcision der des ersteren spricht.

Name.	Formel.	Spec. Wärme. Avogr.	Spec. Wärme. Frühere Best. *)
Kohle (geglühter Kienrufs)	C	0,257	0,25 C.
Bleioxyd	$\dot{Pb}$	0,050	0,049 G.
Quecksilberoxyd	$\dot{Hg}$	0,050	0,049 N.
Zinnoxydul	$\dot{Sn}$	0,094	0,096 C.
Kupferoxyd	$\dot{Cu}$	0,146	0,137 N.
Zinkoxyd	$\dot{Zn}$	0,141	0,132 N.
Kalkerde (wasserfrei)	$\dot{Ca}$	0,179	0,217 LL.
Eisenoxyd	$\dddot{Fe}$	0,213	0,169 N.
Mennige	$\dot{Pb}^2 \ddot{Pb}$	0,072	0,062 N.
Arsenige Säure	$\dddot{As}$	0,141	
Thonerde (wasserfrei)	$\dddot{Al}$	0,200	0,185 G.
Zinnoxyd	$\ddot{Sn}$	0,111	0,096 C.
Braunstein (natürl.)	$\ddot{Mn}$	0,191	
Quarz (natürl.)	$\dddot{Si}$	0,179	0,195 C.

*) C. bedeutet Crawford, G. Gadolin, LL. Lavoisier und Laplace, N. Neumann.

Name.	Formel.	Spec. Wärme. Avogr.	Spec. Wärme. Frühere Best.
Schwefelkies (natürl.)	FeS^2	0,135	
Bleiglanz (natürl.)	PbS	0,046	0,053 N.
Zinnober	HgS	0,048	0,052 N.
Auripigment	AsS^3	0,105	
Kochsalz	$Na\bar{Cl}$	0,221	0,226 G.
Chlorkalium	$K\bar{Cl}$	0,184	
Chlorcalcium (geschmolz.)	$Ca\bar{Cl}$	0,194	
Quecksilberchlorid	$Hg\bar{Cl}$	0,069	
— chlorür	$\bar{Hg}\bar{Cl}$	0,041	
Eisenoxydhydrat	$\dddot{\bar{Fe}}{}^2\dot{\bar{H}}{}^3$	0,188	
Thonerdehydrat	$\dddot{\bar{Al}}\dot{\bar{H}}{}^3$	0,420	
Kalkhydrat	$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$	0,300	
Kalihydrat	$\dot{K}\dot{\bar{H}}$	0,358	
Marmor	$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,203	0,207 G.
Kohlensaures Kali	$\dot{K}\ddot{C}$	0,237	
Kohlensaures Natron	$\dot{Na}\ddot{C}$	0,306	
Gebrannter Gyps	$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,190	0,1854 N.
Schwefelsaures Kali	$\dot{K}\dddot{S}$	0,169	
— Natron	$\dot{Na}\dddot{S}$	0,263	
— Eisenoxydul	$\dot{Fe}\dddot{S}$	0,145	
— Kupferoxyd	$\dot{Cu}\dddot{S}$	0,180	
— Zinkoxyd	$\dot{Zn}\dddot{S}$	0,213	
Salpetersaures Kali	$\dot{K}\ddot{\dddot{\bar{N}}}$	0,269	
— Natron	$\dot{Na}\ddot{\dddot{\bar{N}}}$	0,240	
Gyps	$\dot{Ca}\dddot{S}+2\dot{\bar{H}}$	0,302	

Mit diesen Versuchen beabsichtigte Avogrado, die atomistische Zusammensetzung zusammengesetzter

Körper zu bestimmen, indem er von der Hypothese ausging, dafs alle einfachen Körper, nach ihrem Atomgewicht verglichen, gleiche specifische Wärme enthalten. So lange dieser Hypothese die Erfahrung theilweise entgegen steht, wie z. B. das Verhältnifs zwischen der specifischen Wärme von Kobalt und Nickel, so lohnt es nicht sehr der Mühe, dergleichen Speculationen auszuführen, zumal wenn man damit nur so nahe kommen kann, dafs man, wie Avogrado thut, die berechnete Zahl 0,465 für eine annehmbare Approximation zu der gefundenen 0,500 annehmen mufs. Im Uebrigen geben seine Berechnungen als Resultate Brüche von Atomen, wie halbe, viertel, achtel etc., was wohl niemals mit einer klaren Ansicht von der Atomlehre vereinbar ist, und die ich also ganz übergehe.

Bestimmung der specifischen Wärme der Körper im Allgemeinen.

Walther R. Johnson*) hat die verschiedenen Bestimmungsmethoden der specifischen Wärme einer näheren Prüfung unterworfen, in der Absicht, selbst eine Untersuchung über die specifische Wärme verschiedener Körper vorzunehmen. Die von ihm vorzugsweise angewendete Methode besteht darin, dafs er bestimmt, um wie viele Grade eine gegebene Quantität Wassers, von gegebener Temperatur, durch den zur Untersuchung bestimmten Körper erwärmt wird, dessen Gewicht und Temperatur bestimmt sind; oder, bei höheren Temperaturen, dafs er aus der latenten Wärme des gebildeten Wasserdampfs, wenn die anfängliche Temperatur des Wassers + 100° ist, die specifische Wärme bestimmt. Die hierbei mitwirkenden Nebenumstände unterwarf er einer ausführlichen Prüfung, in Betreff deren ich auf die

*) Silliman's Americ. Journ. of Science, XXVII. 267.

Arbeit verweisen mufs. Resultate von angestellten Versuchen sind noch nicht mitgetheilt.

Versuche über die specifische Wärme der in Wasser löslichen Salze.

Prof. Rudberg hat mir privatim folgende Angabe über eine Bestimmungsmethode der specifischen Wärme von in Wasser löslichen Salzen mitgetheilt, die ich mit des Verfassers eignen Worten wiedergebe:

»Ich habe mir vorgenommen, die bei Auflösung eines Salzes in Wasser in Betracht kommenden thermischen Elemente zu bestimmen, nämlich die specifische Wärme, die latente oder Schmelzungswärme, durch welche das Salz flüssig wird, und die Lösungswärme, d. h. die Temperaturveränderung, welche bei der Lösung eines Salzes entsteht. Es hatte Wahrscheinlichkeit, dafs der Vergleich der numerischen Werthe dieser beiden letzteren Wärmemengen zu einigen entscheidenden Resultaten führen werde. Denn erstlich würde, im Fall das Salz keine chemische Verbindung mit dem Wasser eingeht, der Vergleich zeigen, ob die bei Auflösung des Salzes in Wasser verschwindende Wärme gleich ist der Schmelzungswärme, oder, was wahrscheinlicher ist, von ihr abweicht. Im Fall das Salz sich chemisch mit dem Wasser verbindet, würde der Vergleich zeigen, ob das chemisch gebundene Wasser in der Veränderung mit dem Salze Einen festen Körper ausmacht, oder, mit anderen Worten, eine Verbindung ausmacht, welche als solche vom Wasser aufgelöst wird. Im letzten Fall sind zwei Versuche erforderlich, einer mit wasserfreiem Salze unter Beobachtung der entbundenen Wärme, und ein zweiter mit wasserhaltigem krystallisirten Salze unter Beobachtung der absorbirten Wärme. Bei dem Versuche, die Wärme zu ermitteln, welche bei Auflösungen entbunden oder gebunden wird,

habe ich gefunden, dafs man dabei zugleich die specifische Wärme des Salzes bestimmen kann. Zu diesem Zwecke habe ich mich der folgenden Methode bedient, welche, auf keiner Art von Hypothese über die Natur der Auflösung beruhend, einfach und allgemein anwendbar ist.

Es sei M die Wassermasse, worin man ein Salz auflöst, T deren Temperatur, m, t, c respective die Masse, Temperatur und specifische Wärme des Salzes, bei letzterer die des Wassers zur Einheit genommen, τ die Temperatur der Flüssigkeit nach vollendeter Auflösung, und λ die dabei gebundene oder entbundene Wärmemenge. Die letztere Gröfse λ ist, der allgemeinen Annahme nach, zusammengesetzt aus: 1) der bei Auflösung des Salzes latent werdenden Wärme, 2) aus der durch Volumsveränderungen sich entwickelnden Wärme, und 3) aus der durch die chemische Verbindung erzeugten Wärme, falls das Salz eine solche Verbindung eingeht. Ohne hier in Erwägung zu ziehen, wie die eine oder andere dieser Gröfsen für sich gefunden werden könne, reicht die Bemerkung hin, dafs die Summe derselben (positiv oder negativ) nothwendig erstens der Salzmasse proportional, und zweitens auch unveränderlich dieselbe ist, sobald das Verhältnifs des Salzes zu dem Wasser nicht geändert wird. Wenn also zwei Versuche gemacht worden sind, bei denen diefs Verhältnifs constant, die Temperatur des Salzes aber ungleich ist, — die Temperatur des Wassers mag übrigens in beiden Versuchen entweder gleich sein oder nicht — so hat man in dem ersten Fall:

$$M'(T'-\tau')+m'c(t'-\tau')=m'\lambda,$$

oder da $M'=\mu m'$:

$$\mu(T'-\tau')+c(t'-\tau')=\lambda,$$

und

und im letzteren Fall:

$$\mu(T''-\tau')+c(t'-\tau'')=\lambda.$$

Eliminirt man λ aus diesen beiden Gleichungen, so erhält man den Werth von c oder der specifischen Wärme des Salzes.

Folgende Resultate mögen hier als Probe meiner Resultate angeführt werden:

A, Auflösungen von Kochsalz.

Versuch.	Temperatur des Wassers.	Temperatur des Salzes.	Temperatur der Lösung.	Gewicht des Wassers.	Gewicht des Salzes.	Salz auf 100 Th. Wasser.
1.	15°,29	1°,0	13°,95	76g,595	5g,955	7,775
	15 ,69	43 ,2	14 ,906	76 ,635	5 ,905	7,705
2.	15 ,26	0 ,5	13 ,28	61 ,575	8 ,125	13,195
	15 ,06	43 ,6	14 ,07	64 ,700	8 ,400	12,983
3.	15 ,914	0 ,5	13 ,047	80 ,540	25 ,540	31,711
	15 ,867	49 ,5	15 ,559	80 ,535	25 ,105	31,172
4.	17 ,053	0 ,6	14 ,889	80 ,575	12 ,430	15,427
	17 ,267	45 ,3	16 ,296	80 ,570	12 ,385	15,372

Hieraus ergeben sich durch Rechnung folgende Werthe für c und λ:

Salz auf 100 Th. Wasser.	c.	λ.
7,740	0,1725	15,002
13,089	0,1744	12,776
15,400	0,1781	11,483
31,441	0,1732	6,867

Der Mittelwerth von c ist also $=0,1743$. Der Werth von λ ist dagegen ganz veränderlich für das Kochsalz, und nimmt, merkwürdig genug, mit der

Menge des Salzes ab *). Wenn die Lösung des Salzes nicht mehr als 4 Th. Salz auf 100 Th. Wasser enthält, ist der Werth von $\lambda = 16,8$. Beim Maximum des Salzgehalts scheint dessen Werth $= 3,4$ und beim Minimo $= 18,6$ zu sein.

B. Auflösungen von schwefelsaurer Talkerde mit Krystallwasser.

Versuch.	Temperatur des Wassers.	Temperatur des Salzes.	Temperatur der Lösung.	Gewicht des Wassers.	Gewicht des Salzes.	Salz auf 100 Th. Wasser.
1.	15°,872	1°,80	13°,08	60g,085	9g,900	16,476
	15 ,997	28 ,00	14 ,413	60 ,075	9 ,910	16,496
2.	16 ,247	2 ,00	10 ,747	58 ,975	19 ,700	33,404
	16 ,180	29 ,00	13 ,080	59 ,000	19 ,705	33,398
3.	16 ,538	2 ,25	8 ,705	58 ,040	29 ,305	50,491
	16 ,872	26 ,00	11 ,997	58 ,055	29 ,240	50,366

Diese Versuche geben:

Salz in 100 Th. Wasser.	c.	λ.
16,486	0,2954	13,615
33,400	0,2912	13,918
50,428	0,2852	13,672

Der Mittelwerth von c ist also $= 0,2906$, und λ ist hier eine constante Gröfse. Hierbei ist keine Correction angebracht für die Wärme, welche das Gefäfs, worin die Lösung geschieht, aufnimmt. Der

*) Dieser Umstand kann davon herrühren, dafs sich das Kochsalz wirklich mit Wasser verbindet, wiewohl diese Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur der Luft nicht in starrer Form erhalten werden können. Fuchs hat eine solche entdeckt, die bei —10° anschiefst.

absolute Werth von c weicht also etwas von der angegebenen Zahl ab; allein das Angeführte ist auch bloſs als ein Beispiel von der Methode anzusehen.

Wir wollen nun mit Vernachlässigung des Theils von λ, welcher aus der durch Volumsänderung bewirkten Wärmeveränderung besteht, die Bestimmung der beiden andern Theile von λ in Betracht ziehen.

Wir wollen dabei die in Wasser löslichen Körper in zwei Klassen theilen, in solche, welche chemisch gebundenes Wasser aufnehmen, und in solche, welche es nicht thun.

A. Salze, welche Wasser binden.

Bei diesen ist der Werth von λ der Unterschied zwischen der Wärme, welche bei Verbindung des Salzes mit einer Portion Wasser entbunden wird. Nennen wir also die erste dieser Wärmen L, und die letztere l, und bedeutet m die Menge des Salzes, so wie μ die mit m sich verbindende Wassermenge, so hat man:

$$m\lambda = mL - (m + \mu)l,$$

oder wenn $\mu = \nu m$:

$$\lambda = L - (1 + \nu)l.$$

Den Zahlenwerth von λ erhält man durch zwei Versuche, bei denen man das wasserfreie Salz auflöst, und auf dieselbe Weise findet man den Werth von l, wenn man das wasserhaltige auflöst. Sobald diese beiden Werthe bekannt sind, findet man durch obige Gleichung den Werth von L, welche Gröſse ich die Verbindungswärme nenne. Eben so nenne ich l oder die bei Auflösung absorbirt werdende Wärme die Lösungswärme, um sie von der Schmelzungswärme zu unterscheiden, näm-

lich der, welche beim Schmelzen eines Körpers latent wird, und welche sich auf dieselbe Weise bestimmen läfst, die ich zur Bestimmung der latenten Wärme des geschmolzenen Zinns und Bleies angewandt habe *).

Um dies deutlicher zu machen, füge ich einige Versuche mit wasserfreier schwefelsaurer Talkerde hinzu:

Versuch.	Temperatur des Wassers.	Temperatur des Salzes.	Temperatur der Lösung.	Salz auf 100 Th. Wasser.
1.	15°,205	39°,8	27°,330	8,065
	15 ,330	2 ,0	27 ,080	8,054
2.	16 ,445	47 ,5	25 ,580	5,913
	16 ,480	0 ,4	25 ,372	5,931
3.	15 ,330	35 ,25	19 ,455	2,748
	15 ,080	1 ,0	19 ,080	2,722

Durch Berechnung dieser Versuche findet man:

Salz auf 100 Th. Wasser.	c.	λ.
8,059	0,1185	148,852
5,922	0,0934	152,258
2,735	0,0916	148,657

Der Mittelwerth von c ist also $=0,1011$ und der von $\lambda=149,922$. Nach dem oben Angeführten ist $l=13,735$. Wenn die schwefelsaure Talkerde sich mit 7 Atomen Wasser verbindet, wird $\nu=1,0366$, woraus $L=177,895$.

Das Endresultat ist also:

*) Kongl. Acad. Vetensk. Handl. 1829. — Poggend. Ann. XIX. 125.

Specifische Wärme des wasserfreien Salzes	0,1011
» » » wasserhaltigen Salzes	0,2906
Lösungswärme	13,735
Verbindungswärme	177,095

Die letztere Wärme, auf diese Weise in einer Zahl bestimmt, gibt, wenn ich anders nicht irre, einen klaren Begriff, und vielleicht auch ein relatives Maafs von der Intensität der Kraft, welche chemische Verbindungen hervorbringt, oder vielmehr ein Maafs der Quantitäten von —E und +E, die im Verbindungsaugenblick neutralisirt werden.

B. Salze, welche kein Wasser binden.

Bei diesen gibt λ unmittelbar die Lösungswärme.

Construction der Thermometer.

Bei den mit Prof. Svanberg gemeinschaftlich angestellten Versuchen, zur Bestimmung der Einheiten vom schwedischen Maafs und Gewicht, untersuchte Rudberg auch die Umstände, die bei der Construction eines correcten Thermometers zu beobachten sind *).

Die Verbesserungen, welche hierdurch die Construction des Thermometers erhielt, sind folgende: 1) eine sicherere Methode, die Ungleichheiten im Kaliber der Röhre zu bestimmen, und 2) die Beobachtung der Umstände, die erforderlich sind, den Siedepunkt mit gehöriger Genauigkeit bestimmt zu bekommen. Die Kalibrir-Methode eignet sich gleich gut für engere und weitere Röhren. Sie setzt nichts Anderes voraus als die Möglichkeit, Quecksilbersäulen von ungleicher Länge sich darin bewegen zu lassen, welche, wenn der Raum zwischen dem Siede- und dem Gefrierpunkt als Einheit genommen wird,

*) Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1834, p. 35.

ihrem Volum nach in einer der beiden folgenden Reihen enthalten sind:

$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{12}$, $\frac{9}{24}$, $\frac{17}{48}$ etc.

$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{16}$, $\frac{9}{32}$ etc.

Man sieht leicht ein, dafs die Einheit des Volums nach einander getheilt werden kann, entweder in 2, 3, 6, 12, 48 etc. oder in 2, 4, 8, 16, 32 etc. gleiche Theile. Nimmt man z. B. die erste Reihe, so bekommt man nach Bestimmung der Hälfte der Einheit, sowohl ihre Drittheile als Sechstheile, durch Abtrennung einer Säule, die nahe den dritten Theil einnimmt; denn ist das eine Ende dieser Säule bei 0°, so bemerkt man die Stelle des anderen Endes, und führt dann das vorher bei 0° gewesene Ende auf diesen Punkt. Man bekommt dann $\frac{2}{3}$ von der Länge, mit Zulegung oder Abziehung der noch unbekannten Quantität, um welche die Quecksilbersäule das genaue Drittheil übersteigt oder weniger ist; diese unbekannte Quantität findet man aber, wenn das eine Ende der Säule auf 100° gebracht, und die Stelle, wo das andere Ende steht, angemerkt wird. Der Abstand zwischen dieser und dem vorher gemachten Zeichen, in drei gleiche Theile getheilt, ist die gesuchte Quantität. Da man nun den Werth der Quecksilbersäule in Graden kennt, so hat man 33° $\frac{1}{3}$ und 66° $\frac{2}{3}$. Läfst man nun die Säule den Abstand auf beiden Seiten von 50° messen, so hat man die zwei übrigen Sechstel, entsprechend 16° $\frac{2}{3}$ und 83° $\frac{1}{3}$.

Um Zwölftel zu erhalten, wendet man eine Säule an, die so nahe wie möglich $\frac{5}{12}$ einnimmt. Zwei Mal die Länge dieser Säule ist $\frac{10}{12} \pm x$, und wird dieser Werth mit den vorher gefundenen $\frac{5}{6}$ verglichen, so bekommt man den Werth von x, oder die Länge der Säule in Graden. Auf diese Weise

werden darauf alle Zwölftel bestimmt. Indem man auf ganz gleiche Weise mit Säulen von $\frac{9}{24}$ und $\frac{17}{48}$ fortfährt, erhält man die Einheit in 24stel und 48stel getheilt.

Die Genauigkeit dieser Operation beruht auf der Präcision, mit der man die Länge der Quecksilbersäule vermehren oder verkürzen kann, so dafs sie den gewünschten Raum einnimmt, was auf folgende Weise ziemlich gut glückt: Man hat ein messingenes Lineal von 48 Centimeter Länge, versehen mit einer Theilung auf Silber. Längs dieses Lineals befindet sich ein Microscop, welches drei Mal vergröfsert, und womit man auf ein Mal das Ende der Quecksilbersäule und die entsprechende Theilung sehen kann. Diese Theilung gibt 0,15 eines Millimeters. Hiernach können Fünftel mit ziemlicher Sicherheit geschätzt werden, so dafs die Länge der Säule mit Sicherheit auf Hundertel eines Millimeters gemessen wird. Erhält man bei der Theilung der Quecksilbersäule nicht sogleich die rechte Länge, so läfst man das Quecksilber wieder langsam nach dem abgetrennten Theil vorrücken. Es geschieht dann sehr oft, oder fast immer, dafs die beiden Enden nicht in ihrer ganzen Breite zusammenschmelzen, sondern an der Seite eine sehr kleine Blase lassen, die sich dann nicht verrückt, sondern das Quecksilber vorbei gehen läfst. Beobachtet man dann, wenn der Abstand zwischen dem Ende der Säule und dieser kleinen Blase die gewünschte Länge hat, und neigt dann die Röhre, so trennt sich das Quecksilber da ab, wo das Bläschen sitzt, und man erhält es von der gewünschten Länge, wenigstens so, dafs es davon um nicht mehr als zwei oder drei der auf der Scale befindlichen Theilungen abweicht. Man kann auf diese Weise ein Thermometer, auf

welchem jeder Grad zwei Millimeter Länge hat, sicher in $\frac{1}{5}$ eines Grades graduiren. — Der andere wesentliche Punkt betrifft den Umstand, daſs die Temperatur der Dämpfe nicht von der Beschaffenheit des Gefäſses, worin das Wasser gekocht wird, abhängt. Man weiſs, daſs sowohl die Beschaffenheit der Substanz des Gefäſses, als auch die mehr oder weniger glatte Fläche seiner Innenseite, einen groſsen Einfluſs auf die Temperatur hat, bei welcher Dämpfe in Blasen in der Flüssigkeit emporsteigen; allein Rudberg hat gefunden, daſs die Temperatur der Dämpfe ganz unabhängig davon ist; sie ist bei demselben Druck immer dieselbe, wenn das Gefäſs von Glas oder von Metall ist, sobald man das Thermometer mitten in den Dampfraum senkt und das Kochen so fortfährt, daſs die Dämpfe beständig ausströmen *). Die Stelle, wo der Siedepunkt fixirt bleibt, wird mit dem Microscop beobachtet, so wie auch die Barometerhöhe notirt wird; allein mit Beobachtung aller dieser Umstände, kann man dennoch nicht so nahe kommen, daſs man auf ein Hundertel eines Grads sicher ist.

Eupion als thermoscopische Flüssigkeit.

Die von mir im Jahresb. 1833, pag. 311., geäuſserte Vermuthung, daſs das Eupion wohl mit Vortheil als thermoscopische Flüssigkeit anwendbar sein könne, ist von Döbereiner bestätigt worden **). Bei Versuchen mit zwei Eupion-Thermometern fand er diese Flüssigkeit viel empfindlicher

*) Rudberg hat, auf Veranlassung dieses Verhaltens, bei einem in meinem Laboratorium angestellten Versuch gezeigt, daſs sich die Temperatur der Dämpfe unveränderlich auf +100° erhielt, obgleich die Flüssigkeit, eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, ungefähr +120° zum Siedepunkt hatte.

**) Journ. für pract. Chemie, von Erdmann u. Schweigger, I. 254.

und sicherer, als Weingeist, macht aber dabei auf den Uebelstand aufmerksam, daſs es so viel Luft enthalte, daſs es nicht in luftleeren Thermometern anwendbar sei, indem es nach dem Zuschmelzen seine Continuität verliere. Diesem möchte jedoch durch Aussetzen in den luftleeren Raum, oder durch hinreichendes Kochen vorzubeugen sein.

Neue thermomagnetische Thermoscope.

Nobili *) hat zwei neue Anwendungsarten der thermoelectrischen Säule zu thermoscopischen Versuchen beschrieben, eine an Resultaten sehr reiche Erfindung, die man vom ersten Ursprung an Nobili verdankt (Jahresb. 1832, p. 26.). Die eine von diesen, die er *pila a raggi* nennt, und die ich mit *Centralapparat* übersetzen will, besteht aus 10 bis 12 feinen thermoelectrischen Paaren von Antimon und Wismuth, so zusammengefügt, daſs die eine Reihe der Löthungen, gleich wie in dem Mittelpunkt eines Kreises, zusammenliegt, während die andere in die Peripherie desselben kommt, so daſs die Antimon- und Wismuthstäbe gleichsam die Radien bilden, welche im Umkreis, damit sie sich daselbst berühren, einen Winkel gegen einander bilden; eine der äuſseren Löthungen bleibt weg. Die freien Enden dieser Stelle communiciren mit dem Multiplicator, dessen Magnetnadel die Wärme-Entwickelung messen soll. Diese Paare sind im Uebrigen gut von einander isolirt, so daſs seitwärts kein Uebergang der EE. möglich ist. Die Löthungen im Centrum lassen daselbst eine Oeffnung, so daſs sie also einen ganz kleinen Kreis um dieselbe herum bilden. Der Apparat ist in eine Dose gefaſst, in deren Deckel sich eine Oeffnung befindet, die etwas

*) Descrizione di due nuove pile termo-elettriche etc. del Cav. Prof. L. Nobili.

gröfser als die durch die Centrallöthungen gebildete ist; durch diese Oeffnung fallen die Wärmestrahlen auf den Apparat, und treffen also keinen anderen Theil als die Centraljuncturen. Diese Vorrichtung ist empfindlicher als die ähnlich beschaffene frühere; sie gibt einen rascheren Ausschlag und nimmt ihre ursprüngliche Temperatur schneller wieder an, auch ist sie die einzige, die anwendbar wäre, wenn es sich um Versuche mit einem Focus von Wärmestrahlen, z. B. von einer Steinsalzlinse, handelte. Vermittelst eines kleinen, mit Gläsern versehenen Tubus im Boden der Dose, kann man, bei Anwendung von leuchtenden Wärmequellen, besser die Stellung des Thermoscops richten. — Das andere Thermoscop nennt Nobili *pila a fessura,* was ich mit *Linearapparat* übersetzen will. Seine Construction ist am besten durch beistehende Figur zu verstehen, worin die Linien abwechselnde Stäbe von Antimon und Wismuth bedeuten. Die mit ° bezeichneten Punkte sind die Juncturen, auf welche Wärmestrahlen fallen sollen, die mit + dagegen sind die Juncturen, deren Temperatur unverändert sein mufs. Das Ganze liegt in einer vierseitigen Dose, in deren Deckel sich ein Einschnitt für die mittelsten Löthungen befindet, so dafs nur diese Linie von den Wärmestrahlen getroffen wird.

Technische Anwendung der Wärme.

In mehreren Zeitungen hat man eine Entdekkung, die Hervorbringung einer hohen Temperatur betreffend, pompös angekündigt; sie soll von Rutter *) gemacht worden sein, und darin bestehen, dafs man auf brennende Steinkohlen ein etwa aus

*) Baumgartner's Zeitschrift, III. 77.

gleichen Theilen bestehendes Gemenge von Steinkohlentheer und Wasser leitet. Rutter gab an, dafs 15 Pfund Steinkohlentheer mit etwas mehr als 15 Pf. Wasser und 25 Pf. Newcastle-Kohlen dieselbe Wärme produciren sollen, wie 120 Pf. Newcastle-Steinkohlen. Macintosh und Low *), welche beide diese Methode versucht haben, erklären, dafs die Gegenwart des Wassers auf keine Weise zur Vermehrung der Hitze beitrage, und dafs der Steinkohlentheer bei der Verbrennung eben so viel oder ein wenig mehr Hitze gebe, als ein gleiches Gewicht Steinkohlen von Newcastle. Low schätzt 33 Pf. Steinkohlentheer gleich mit 40 Pf. Newcastle-Kohlen.

Brame-Chevallier **) hat einen Apparat zum Abdampfen mit heifser Luft beschrieben, der vortheilhafte Resultate geben soll. Eine durch Dampfkraft getriebene Pumpe prefst Luft in einen von einem Dampfapparat umgebenen Raum ein, durch welchen ersteren die Luft in diesem Raum bis zu einem passenden Grad erhitzt werden kann. Alsdann wird die warme Luft zwischen die doppelten Boden eines Kessels getrieben. Der obere dieser Boden ist mit einer Menge feiner Löcher versehen. Die in der Flüssigkeit aufsteigende Luft verursacht darin eine dem Kochen ganz ähnliche Bewegung, und ist die Luft zugleich warm, so erwärmt sich die Flüssigkeit und dunstet in der durchströmenden Luft schon bei einer Temperatur von +56° mit bewundernswürdiger Schnelligkeit ab. Diese Vorrichtung findet besonders bei der Concentration der Zuckerauflösung Anwendung, indem dadurch viel mehr

*) Edinb. N. Phil. Journ. XVII. 392.

**) Poggend. Annal. XXXI. 95.

weifser Zucker, und nur 8 bis 9 Proc. brauner Syrup erhalten wird. Indessen ist sie auch bei anderen Abdampfungen anwendbar.

Vermischte allgemeine, physikalische Verhältnisse. Neue Art von Verbrennung.

Döbereiner *) hat folgende Erscheinung beobachtet: Giefst man auf den Boden einer Platinschale, die 100° oder etwas darüber warm ist, ein wenig Aether, so zieht er sich, wie das Wasser beim Leidenfrost'schen Versuch, zusammen und stöfst Dämpfe aus, die einen, Augen und Nase reizenden, starken Geruch nach Lampensäure haben. Sie bilden sich durch eine bei niedrigerer Temperatur statt findende Verbrennung, bei der man jedoch im Dunkeln eine blaue Flamme beobachtet, die bei Annäherung eines brennenden Körpers in die leuchtende, weifse Flamme ausbricht, wodurch sich Kohlensäure und Wasser bilden. Mit Alkohol, Holzgeist oder Campher glückt dies nicht.

Williams **) gibt noch andere Beispiele einer solchen Verbrennung. Er hat gefunden, dafs sie bei einer grofsen Menge organischer Stoffe, namentlich ölartiger oder harzartiger Natur, statt finde. Um diese Verbrennung hervorzubringen, wirft man ein wenig von dem zu versuchenden Körper auf ein heifses, aber nicht glühendes Eisen, wobei sich im Dunkeln eine blasse, wenig leuchtende Flamme zeigt. Bei leicht verflüchtigbaren Körpern bekommt man sie auch, wenn man die Dämpfe gegen ein heifses, nicht glühendes Eisen strömen läfst. Dabei bilden sich gewöhnlich, wie beim Aether, zusammengesetzte Verbrennungsproducte, die Williams als Mitteldinger zwischen den Producten der gewöhnlichen Verbrennung und der Gährung oder Fäulnifs be-

---

*) Journ. für pract. Chemie, I. 75.

**) L. and E. Phil. Mag. IV. 440.

trachtet. Richtiger wäre vielleicht gewesen, sie als Zwischenglieder zwischen den Producten der offenen Verbrennung und der trockenen Destillation anzusehen. Inzwischen ist hier eine Erscheinung dargelegt worden, die, wenn sie früher auch nicht ganz ungesehen geblieben ist, da man sie beim Schwefel und Phosphor kannte, doch keineswegs als eine allgemeinere Eigenschaft der Körper dargelegt war.

Verbrennung von Sauerstoffgas, Chlorgas u. a. in Wasserstoffgas und Kohlen-Wasserstoffgas.

In seiner Chemie hat Thomson die einfachen Körper als Verbrenner und als brennbare aufgestellt. Zu den ersteren rechnet er Sauerstoffgas, Chlorgas u. a. Diese Idee, wiewohl sie sich auf einen nur sehr oberflächlichen Begriff von der Verbrennung stützt, hat sich doch, besonders in England, in die Lehrkurse einen Weg gebahnt. Um das Ungereimte davon zu zeigen, hat Kemp *) die gewöhnlichen Verbrennungsversuche in umgekehrter Ordnung angestellt, so dafs er Sauerstoff in Wasserstoffgas, Chlor in Kohlenwasserstoffgas u. s. w. verbrennen läfst, wobei man mit eben so viel Grund sagen kann, dafs es der Sauerstoff sei, welcher im Wasserstoffgas brennt, als man bei dem gewöhnlichen Versuch sagt, es sei der Wasserstoff, welcher im Sauerstoffgas brennt. Auf folgende Weise verbrennt er chlorsaures Kali in ölbildendem Gas: Eine tubulirte Glocke wird mit diesem Gas gefüllt; man befestigt an einen thönernen Pfeifenstiel, der durch einen in den Tubulus passenden Kork gesteckt ist, einen kleinen Streifen von Platinblech, legt auf dasselbe das chlorsaure Kali und erhitzt es bis zum vollen Kochen, worauf man das Gas in der Mündung der Glocke anzündet und das chlorsaure Kali hineinsenkt. Die Gasflamme entzündet das sich ent-

*) Journ. für pract. Chemie. III. 15.

wickelnde Sauerstoffgas, und indem man das Salz rasch tiefer in die Glocke senkt, verschliefst man mit dem Kork ihre Mündung, an der nun die Flamme verlischt. Der Sauerstoff des Salzes auf dem Platinblech verbrennt nun mit einer höchst klaren Flamme, und verwandelt sich mit den Bestandtheilen des Gases in Kohlensäure und Wasser. Auf gleiche Weise kann man in das in der Mündung der Glocke angezündete Gas Röhren einführen, aus denen Sauerstoffgas, Chlorgas, Salpetrigsäuregas, Chromchloridgas, atmosphärische Luft ausströmen, die sich dabei alle entzünden und in dem Gase zu brennen fortfahren.

Absorption riechender und ansteckender Stoffe von ungleich gefärbten Körpern. In der vorher erwähnten Abhandlung, über die Wärme-Absorption gefärbter Körper, hat Stark nachzuweisen gesucht *), dafs die dunkleren Farben auch für riechende und ansteckende Stoffe ein gröfseres Absorptionsvermögen besäfsen, und hieraus leitet er die Nothwendigkeit ab, dafs man bei ansteckenden Krankheiten Kleider von dunkler Farbe vermeiden müsse.

Haarröhrchenkraft. Link **) hat seine Untersuchungen über die Wirkungen der Haarröhrchenkraft auf verschiedene liquide Körper fortgesetzt (Jahresb. 1835, p. 76.). Der von ihm angewandte Apparat ist wesentlich verbessert worden, und die Resultate haben dadurch eine gröfsere Präcision erlangt. Dadurch hat die angebliche Gleichheit in der Höhe, bis zu der nach jenen Versuchen ungleiche Flüssigkeiten aufsteigen, aufgehört, und es haben sich specifische Unterschiede herausgestellt. Man kann annehmen, dafs sich die Hebungskraft verhält, wie die Höhe multiplicirt mit

---

*) Ed. N. Phil. Journ. XVII. 90.

**) Poggend. Annal. XXXI. 593.

dem specifischen Gewicht. Auf diese Weise ist die in folgender Tabelle berechnete Hebungskraft bestimmt. Der Abstand zwischen den parallelen Scheiben ist 0,4 einer Linie.

Flüssigkeit.	Spec. Gewicht.	Glasscheiben.		Kupferscheiben.		Zinkscheiben.		Fettige Holzscheib.	
		Vers.	Ber.	Vers.	Ber.	Vers.	Ber.	Vers.	Ber.
Destill. Wasser	1,000	12^{l},5	12^{l},5	13^{l}	13^{l}	13^{l}	13^{l}	8^{l},5	8^{l},5
Alkohol	0,835	8	6,7	10	8,3	9,5	7,9	8,5	7,3
Aether	0,755	7	5,3	10	7,5	8,5	6,4	7	5,3
Schwefelsäure	1,845	11	20,3	11	20,3	15	27,6	—	—
Salpetersäure	1,200	14	16,8	—	—	—	—	—	—
Salzsäure	1,115	14	15,6	14	15,6	—	—	—	—
Kalihydrat	1,335	8	10,6	10,5	14	8	10,7	—	—
Essigsaur. Kali	1,145	9,5	10,6	11,5	13,1	10	11,4	—	—

Bei der Zusammenstellung sieht man, daſs ungleiche Scheiben ungleich gewirkt, und daſs verschiedene Flüssigkeiten für gleiche Scheiben ungleiche Capillarität gehabt haben; jedoch blieben sie sich ziemlich proportional in der Ordnung, daſs die Säuren am stärksten angezogen werden, dann Wasser, dann die Alkali- und Salzlösung, und zuletzt Alkohol und Aether. Drei Umstände bestimmen, nach Link, den Grad der Capillarität, oder die Höhe, bis zu welcher eine Flüssigkeit durch Haarröhrchenkraft aufsteigt, nämlich 1) die gegenseitige Attraction zwischen dem festen und dem flüssigen Körper, 2) das specifische Gewicht des letzteren, und 3) seine Cohäsion, welche beide der Attraction entgegenwirken. Da, fügt Link hinzu, der flüssige Zustand nicht auf aufgehobener Attraction, sondern darauf beruht, daſs die Attraction der Theilchen in allen Richtungen gleich wirkt, dem zufolge bei einem

Körper die Cohäsion sehr stark sein kann, ohne Verminderung der Fluidität, so mufs er bei dem Aufsteigen in engen Röhren einen Einflufs ausüben.

Wirkung von starkem Druck auf Metalle und Knallluft.

Lenz und Parrot *) setzten Kugeln von Blei und Zinn einem Luftdruck von 100 Atmosphären aus, ohne dafs sich im Geringsten das specifische Gewicht derselben vermehrte, zum Beweis, dafs sie nicht zusammengedrückt wurden. Als aber dieser Druck nur auf die eine Endfläche eines Bleicylinders wirkte, vermehrte sich sein specifisches Gewicht von 10,77433 zu 10,94972. Als unter Wasser eine Bleikugel diesem Druck ausgesetzt wurde, prefste sich etwas Wasser hinein, so dafs ihr Gewicht von 228,0443 Gran zu 228,0943 Gran vermehrt wurde, und ihr Volumen um 0,86 eines Procents zunahm. Auch fanden sie, dafs ein Luftdruck von 100 Atm., bei Gemengen von Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas, mit atmosphärischer Luft oder mit Stickgas keine Vereinigung bewirkte, woraus zu schliefsen sein möchte, dafs die beobachtete Entzündung von Knallgas durch Compression in einem nicht wahrgenommenen Nebenumstand ihren Grund gehabt habe.

Verbesserungen an der Luftpumpe.

Mohr **) hat mehrere Verbesserungen in der Construction der Luftpumpe angegeben, die alle zum Endzweck haben, die Verdünnungen bis in das Unendliche zu treiben, und sowohl beim Auf- als beim Niedergehen des Kolbens zu pumpen. Es scheinen diefs wirkliche Verbesserungen zu sein; wir haben so viele, die nur Variationen ohne Verbesserung sind. Der erste seiner Versuche ist eine Anwendung von Fortin's Princip, nach welchem der Kolben

*) Pharm. Centralbl. 1834, No. 55. p. 875.

**) Poggend. Annal. XXXII. 476.

ben ein konisches Ventil öffnet und schliefst, welches in der Mündung der mit der Glocke communicirenden Röhre liegt. Mohr hat dasselbe hier nur verdoppelt, so dafs der Kolben sowohl beim Auf- als beim Niedersteigen dasselbe thut, während konische Ventile in den beiden Enden des Stiefels die in demselben befindliche Luft herauslassen, wenn sich der Kolben dem Ende nähert. Diefs hat den Vortheil, dafs die vom Kolben geführten Zapfen besser als in Fortin's Pumpe in unverrückter Stellung erhalten werden können. Der zweite besteht in einer Vorrichtung, um von Aufsen die Communication mit der Glocke zu öffnen, wenn die Pumpe saugt, und ist ebenfalls so construirt, dafs die Pumpe sowohl beim Auf- als beim Niedergehen saugt. Die dritte und merkwürdigste Veränderung, die indessen noch nicht versucht zu sein scheint, erfüllt das Problem, ohne Ventil an dem Rohr, welches zur Glocke führt, die Verdünnung bis in das Unendliche fortzusetzen. Diese Construction ist so einfach, dafs sie recht gut ohne Figur verstanden werden kann. Der Stiefel ist an beiden Enden luftdicht verschlossen. Durch das eine Ende geht die Kolbenstange ebenfalls luftdicht; auf den Endplatten befindet sich ein kleines konisches Ventil, welches die Luft herausläfst, wenn der Kolben nach diesem Ende zu geht, und die Oeffnung schliefst, wenn er sich wieder entfernt. Das obere fällt durch seine Schwere, das untere wird von einer Spiralfeder gehalten. In dem Kolben ist keine Oeffnung, er schliefst absolut gegen die beiden Endplatten des Stiefels. Das Rohr, welches die Verbindung mit der Glocke herstellt, geht an der Seite des Stiefels, in der Mitte zwischen beiden Enden, aus. Ist dieses nun ohne irgend eine Art von Ventil, so ist es

klar, dafs der Kolben pumpt, so bald er an dieser Oeffnung vorbeigegangen ist, und die Luft auspreſst, die er dann hinter sich hat. Bei dem Zurückgehen wird die Hälfte der in den Stiefel eingesogenen Luft zurück in das Reservoir gepreſst, bis der Kolben an der Oeffnung vorbeigegangen ist. Hat aber das Rohr zwischen dem Stiefel und dem Reservoir dicht am ersteren ein Ventil, welches entweder mit der Hand oder mittelst eines Mechanismus beim Vorbeigehen des Kolbens sich öffnet, und beim Zurückgehen desselben sich schlieſst, so geht das Pumpen sehr rasch, und es gibt gewiſs keine einfachere und keine leichter schlieſsende Construction als diese. Der einzige Uebelstand, den sie hat, ist, dafs die ersten Pumpenzüge etwas schwer gehen.

Pohl *) hat eine andere Abänderung in der Construction der Luftpumpe beschrieben, darin bestehend, dafs der Stiefel im Boden einen konischen Hahn hat, der mit der Hand von unten so gedreht wird, dafs beim Aufsteigen des Kolbens eine in dem Hahn befindliche Oeffnung sowohl mit dem Stiefel als der Glocke communicirt; geht aber der Stiefel herunter, so wird dem Hahn eine halbe Drehung gegeben, wodurch dann die Communication zwischen dem Stiefel und der Atmosphäre hergestellt wird.

Versuche über den Ausfluſs des Wassers.

Savart hat die höchst merkwürdigen Versuche über den Ausfluſs des Wassers durch kreisrunde Oeffnungen in dünnen Wänden, wovon ich im Jahresb. 1835, p. 78., die allgemeinen Resultate mittheilte, fortgesetzt **). Die bei dieser Fortsetzung erhaltenen Resultate sind folgende:

*) Poggend. Annal. XXXII. 628.

**) Annales de Ch. et de Ph. LV. 257. Der vorhergehende

1. Wenn sich zwei Gefäfse unter gleichem Druck frei entleeren, die Wasserstrahle aber direct wider einander stofsen, so ist der Ausflufs in beiden gleich, die Oeffnungen mögen gleich grofs sein oder nicht, die Gefäfse gleichen Inhalt haben oder nicht. Sind die Oeffnungen und die Durchmesser der Gefäfse gleich grofs, so erhält sich in beiden stets ein gleicher Druck, und in dem Berührungspunkt bilden die Wasserstrahle eine kreisrunde Scheibe, deren Ebene gegen die Normalaxe der Strahle vertical ist. Sind die Oeffnungen gleich, die Durchmesser der Gefäfse aber ungleich, so legt sich die runde Scheibe direct gegen die Ebene, welche durch die Oeffnung des kleineren Gefäfses geht, und auch jetzt bleibt der Druck in beiden Gefäfsen gleich. Aber auch bei ungleichen Durchmessern der Oeffnungen kann sich der Druck in beiden Gefäfsen gleich erhalten, wenigstens so lange nicht der Unterschied bis zu mehr als zum doppelten geht; allein das Gleichgewicht zwischen beiden Pressionen wird dann sehr leicht gestört und durch das geringste Schütteln zerstört. So lange es erhalten werden kann, ist die in dem Berührungspunkt der Strahle gebildete, ausgebreitete Wassermasse konoïdisch oder ellipsoïdisch, mit dem Scheitel befestigt in der gröfseren Oeffnung. Wird das Gleichgewicht zerstört, oder ist der Unterschied in den Durchmessern der beiden Oeffnungen gröfser als eben erwähnt wurde, so senkt sich der Druck in dem Gefäfse mit der

---

Theil ist in seiner Gesammtheit in denselben Annal. LIII. 337. u. LIV. 55. 113. enthalten, was ich hier aus dem Grund bemerke, weil im vorigen Jahresbericht andere Quellen citirt sind, die zuerst und im Auszuge diese für die Wissenschaft wichtige Arbeit mittheilten.

gröfseren Oeffnung stofsweise unter den des anderen Gefäfses, und zwar in einem um so gröfseren Verhältnifs, je gröfser der Unterschied in dem Durchmesser der Gefäfse ist, ohne aber dabei einem regelmäfsigen Gesetze zu folgen.

2. Wird die Wasserhöhe in beiden Gefäfsen beständig gleich erhalten, so verschwindet der Einflufs der Ungleichheit in dem Durchmesser der Oeffnungen, und der Ausflufs ist gleich mit der Summe von dem, was durch beide Oeffnungen in einer gegebenen Zeit ausgegossen werden kann. In dem Berührungspunkt bildet sich eine ebene Wasserscheibe, wenn die Oeffnungen gleiche Durchmesser haben; im entgegengesetzten Fall wird sie konoïdisch oder ellipsoïdisch, unter der Bedingung jedoch, dafs der Unterschied nicht von 1 bis zu 3 gehe.

3. Wenn nur in dem einen Gefäfs die Wasserhöhe unverändert erhalten wird, so fliefst aus dem anderen nichts aus, und an seiner Oeffnung bildet sich eine festsitzende Wasserscheibe. Diefs findet ohne Ausnahme statt, so lange die Oeffnungen gleich sind, und erstreckt sich auch auf den Fall, wo sie ungleich sind, aber nur in so fern, als es das mit der gröfseren Oeffnung versehene Gefäfs ist, worin die Wasserhöhe constant erhalten wird. Im entgegengesetzten Fall, wenn in dem Gefäfs mit der kleineren Oeffnung das Niveau unverändert erhalten wird, fliefst das Wasser ebenfalls nur aus diesem Gefäfs aus, aber nur so lange, als der Durchmesser der Oeffnung nicht mehr als von 1 bis 2 variirt; dann bildet sich eine konoïdische Wassermasse, deren Scheitel an der gröfseren Oeffnung festhängt. Ist der Unterschied in den Durchmessern gröfser, so senkt sich die Wasserhöhe in dem Gefäfse, worin sie nicht constant erhalten wird,

oscillationsweise, bis sie eine gewisse, nicht recht bestimmbare Grenze erlangt hat, und dann erhält sich die relative Wasserhöhe in beiden unverändert.

4. Wenn eines der Gefäfse, entweder weil es einen gröfseren Durchmesser hat, oder weil die Wasserhöhe darin unverändert erhalten wird, oder die Oeffnung geringer ist, sich für sich langsamer als das andere entleeren würde, so fällt der Berührungspunkt der Strahle gerade in die Oeffnung desjenigen Gefäfses, welches sich am langsamsten entleeren würde; so lange der Unterschied im Durchmesser der Oeffnungen nicht gröfser als 1:2 ist, bleibt die Wasserhöhe in dem letzteren Gefäfs gleich der in dem anderen, folglich übt sie keinen statischen Druck aus, so dafs, wenn sie von einer Säule von anderer Dichtigkeit ersetzt wird, das Gleichgewicht nicht eher eintritt, als bis sich die relativen Höhen der beiden Flüssigkeiten umgekehrt wie ihre specifischen Gewichte verhalten.

5. Die Bildung von ebenen Wasserscheiben bei der Begegnung von Wasserstrahlen von gleicher Geschwindigkeit und gleichem Durchmesser ist einfachen, durch Versuche leicht zu ermittelnden Gesetzen unterworfen. 1) Ist der Durchmesser der Oeffnungen unverändert, so nimmt der der Wasserscheiben innerhalb einer gewissen Grenze zu, in demselben Verhältnifs als der Druck vermehrt wird, und bis dahin ist sie nur dem Wasserdruck proportional. Wenn diese Grenze erreicht ist, so nimmt er langsam nach einem gewissen Gesetz ab, welches in Ermangelung eines passenden Apparats nicht erforscht werden konnte. 2) Bei gleichem Druck ist der Durchmesser der Wasserscheiben proportional der Fläche der Oeffnungen. 3) Die Wasserdrucke, wodurch die Scheiben in dem Begegnungspunkt bis

zum gröfsten Durchmesser gebracht werden, sind um so geringer, je gröfser die Oeffnungen sind, und stehen, wie es scheint, in umgekehrtem Verhältnifs der Durchmesser der letzteren.

6. Werden zwei Gefäfse von gleichem Durchmesser und mit gleichen Oeffnungen so gestellt, dafs wenn das eine mit Wasser gefüllt, und das andere leer ist, der Strahl des ersteren gerade in die Oeffnung des anderen geht, so vertheilt sich die Flüssigkeit zwischen beiden gleich, und die Zeit, die erforderlich ist, damit die Wassersäulen in beiden gleiche Höhe erlangen, beträgt nicht mehr als $\frac{2}{3}$ von der Zeit, die zur Erreichung dieses Gleichgewichts erforderlich wäre, wenn das Wasser direct aus dem einen in das andere durch eine einzige Oeffnung von demselben Durchmesser fliefsen würde. Wenn bei dem Gefäfse, welches zu Anfang des Versuchs mit Wasser gefüllt ist, die Höhe des letzteren constant erhalten wird, so kommt das Wasser in dem vorher leeren Gefäfs, in welches der Wasserstrahl geleitet wird, bis zu derselben Höhe in $\frac{2}{3}$ der Zeit, die erforderlich war, um in beiden Gefäfsen das Wasser durch eine einzige gleich grofse Oeffnung, die unmittelbar zwischen beiden communicirt, in Gleichgewicht zu setzen.

Man kann ferner aus diesen Versuchen schliefsen: 1) Dafs die Geschwindigkeit von allen Moleculen, die sich in dem transversalen Durchschnitt eines Wasserstrahls befinden, genau dieselbe ist. 2) Dafs der Druck, der von einem Wasserstrahl ausgeübt wird, welcher vertikal nach unten wider eine damit rechtwinklige Ebene fällt, deren Durchmesser gleich ist mit der des Strahls im Berührungspunkt, gleich ist mit dem von einer Wassersäule von derselben Höhe, wie der Abstand zwischen die-

ser Ebene und dem Niveau der Flüssigkeit, und dem Durchmesser des Wasserstrahls in dem Punkt, wo er auf die Ebene stöfst. 3) Dafs der Druck des Wasserstrahls dreimal so viel beträgt, wenn er gegen eine horizontale Ebene ausgeübt wird, deren Durchmesser mit der zusammengezogensten Stelle des Strahls gleich ist, und dafs er nur doppelt ist, wenn man davon das Gewicht des Strahls selbst abzieht; und 4) dafs der Druck, wenn er gegen eine concave, halbkugelförmige Fläche ausgeübt wird, viermal gröfser werden kann, als die Höhe der erwähnten Wassersäule.

Hydrostatische Versuche.

Im vorhergehenden Jahresb., p. 76., wurden Versuche von Thayer angeführt, der in einem Glascylinder mehrere über einander befindliche Schichten von Flüssigkeiten von ungleichem specifischen Gewicht, wie z. B. Wasser, Oel, Alkohol, mit dem Cylinder um dessen Axe rotiren liefs, wobei die Stellung der Oberflächen dieser drei Flüssigkeiten ganz entgegengesetzt derjenigen wird, die aus ihrem specifischen Gewicht folgen sollte; bei anderen Flüssigkeiten kann sie damit ganz übereinstimmend gefunden werden. Walther R. Johnson *) hat gezeigt, dafs diese Erscheinung, die nach Thayer's Meinung für einen unbekannten Umstand in Betreff der Natur dieser Flüssigkeiten spräche, einzig und allein abhänge von der ungleichen Neigung dieser Flüssigkeiten, an der Glasfläche zu haften und also stärker deren Umschwingungsgeschwindigkeit anzunehmen, während sie die anderen von der Berührung mit dem Glase verdrängt, welche sich in der Mitte mit gewölbter Oberfläche zusammenziehen, statt dafs die, welche der Bewegung des Glases folgt, ge-

*) Silliman's Amer. Journ. of Science, XXVII. 85.

gen die nebenliegenden Flüssigkeiten eine concave Oberfläche bekommt. Bei den erwähnten Versuchen von Thayer, die Johnson wiederholte, ist es das Oel, welches die gröfste Umschwingungsgeschwindigkeit erlangt, und sich also nach oben und nach unten ausbreitet. Vermischt man diese Flüssigkeiten mit leichten Körpern von fast gleichem specifischen Gewicht mit der Flüssigkeit, so sieht man, dafs das Oel weit rascher als die beiden anderen rotirt, und dafs es, wenn die Bewegung sich vermindert, noch mit dem Cylinder zu rotiren fortfährt, nachdem die beiden anderen Flüssigkeiten fast aufgehört haben. Diese Versuche beruhen also ganz allein darauf, dafs eine leichtere Flüssigkeit, durch Anhaften an der Innenseite des Gefäfses, in demselben eine gröfsere Rotationsgeschwindigkeit als eine schwerere erlangen, und dadurch eine scheinbare Anomalie hervorbringen kann.

Metalloïde. Schwefel, sein Verhalten beim Erhitzen.

Osann *) hat untersucht, ob der Schwefel, in dem Zustand von Zähigkeit und dunkler Färbung, den er kurz vor seinem Siedepunkt annimmt, mehr oder weniger ausgedehnt ist, als in dem dünnflüssigen Zustand kurz vor seiner Erstarrung. Er fand, dafs sich der Schwefel mit der Temperatur beständig ausdehnt und an specifischem Gewicht abnimmt, so dafs das Verhältnifs seines specifischen Gewichts in diesen beiden Zuständen von Fluidität wie 11 : 10 ist.

Phosphor, weifser.

Im Jahresb. 1834, p. 69., war die Rede von der Natur des weifsen Ueberzugs, der sich auf Phosphor bei langer Aufbewahrung unter Wasser bildet, und der nur in einer Zustandsveränderung, und nicht etwa in einer Verbindung mit Wasser

*) Poggend. Annal. XXXI. 33.

oder dessen Bestandtheilen zu bestehen scheint. Cagniard-Latour *) gibt an, dafs er Phosphor unter Wasser aufbewahrt habe in zwei zugeschmolzenen Glasröhren, von denen die eine lufthaltiges, die andere luftfreies Wasser enthielt; schon nach einem Monat habe sich in dem lufthaltigen Wasser weifser Phosphor gebildet, während sich in dem luftfreien keine Spur davon zeigte.

Arsenik- und Antimon-Gehalt des Phosphors.

Wittstock **) hat gefunden, dafs der im Handel vorkommende Phosphor zuweilen arsenikhaltig ist. Sein Ansehn ist dadurch nicht verändert, aufser etwa in sofern, als er, nach dem Hinwegnehmen der weifsen Rinde, gleich darunter dunkler ist, als mitten in der Masse. Im Uebrigen ist er eben so krystallinisch in der Kälte, und eben so biegsam in der Wärme wie reiner Phosphor, und in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich. Diese Auflösung aber setzt nach kurzer Zeit einen rothen Niederschlag ab, der aus Schwefelarsenik (Realgar), Schwefelkohlenstoff und Phosphoroxyd besteht. Es ist nicht möglich, durch blofse Destillation, oder durch Behandlung mit kleinen Mengen Salpetersäure solchen Phosphor vom Arsenik zu befreien. Am leichtesten findet man die Gegenwart des letzteren, wenn man den Phosphor mit Salpetersäure in Phosphorsäure verwandelt, woraus sich dann das Arsenik vollständig durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen läfst.

Bei dieser Untersuchung, die auf mehrere im Handel vorkommende Phosphorsorten ausgedehnt wurde, fand übrigens Wittstock, dafs der Phosphor mit mehreren anderen fremden Substanzen

---

*) L'Institut 1834, No. 34.
**) Poggend. Annal. XXXI. 126.

verunreinigt vorkommt. Ein aus Frankreich in den Handel gekommener Phosphor war auswendig mit einem graugelben Ueberzuge bekleidet, und hatte im Bruch eine dunkle, fast schwarze Farbe, die er nicht verlor, wie es bei dem schon früher bekannten schwarzen Phosphor der Fall ist. Bei der Untersuchung fand Wittstock, dafs er, nebst Spuren von Arsenik, Wismuth, Blei, Kupfer, Eisen und Kohle, eine bedeutende Portion Antimon enthielt, welches, nach der Verwandlung des Phosphors in Säure, durch Schwefelwasserstoffgas mit dunkel gelbrother Farbe gefällt wurde. Nach Wittstock's Vermuthung rühren diese fremden Einmischungen davon her, dafs zur Bereitung der Phosphorsäure aus gebrannten Knochen eine mit Antimon, Arsenik etc. verunreinigte Schwefelsäure angewendet wurde, welche Stoffe vielleicht von dem zur Bereitung der Schwefelsäure angewandten Schwefelkies herrührten. Diese Vermuthung ist später durch Wackenroder *) vollkommen bestätigt worden, welcher gezeigt hat, dafs eine arsenikhaltige Schwefelsäure aus gebrannten Knochen eine arsenikhaltige Phosphorsäure abscheidet, wovon das in den Apotheken bereitete phosphorsaure Natron arsenikhaltig wird.

Phosphorwasserstoff.

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte habe ich Gelegenheit gehabt, Versuche über den Phosphorwasserstoff anzuführen; zuerst nahm man zwei Verbindungen in ungleichen Proportionen an, dann mehrere, und zuletzt fand man, dafs es nur eine einzige Verbindung gäbe, selbstentzündlich oder nicht, je nach der Bereitungsweise, also verschieden durch etwas der Isomerie Aehnliches. Graham **),

*) Pharm. Centralbl. 1834, No. 32. p. 502.
**) L. and E. Phil. Mag. V. 401.

dessen schöne Arbeit über die Phosphorsäuren ich im letzten Jahresbericht anführte, und der gerade in Folge dieser Arbeit die Vorstellung von isomerischen Körpern noch für problematisch hält, hat eine neue Untersuchung über dieses Gas angestellt, um ausfindig zu machen, ob nicht eine zufällige Einmengung die Ursache seiner Selbstentzündlichkeit sein könne. Diese Untersuchung hat zu sehr merkwürdigen Resultaten geführt. Schon früher hatte man die Vermuthung, die Selbstentzündlichkeit könne darin ihren Grund haben, daſs Phosphor in fein zertheiltem Zustand oder im Gase verflüchtigt enthalten sei; aber Graham fand, daſs ein Gas durch Hindurchschlagen einiger electrischer Funken, wobei es in Wasserstoffgas und rauchförmig zertheilten Phosphor zersetzt wird, nicht selbstentzündlich wurde. Wenn selbstentzündliches Gas über Wasser oder Quecksilber diese Eigenschaft verliert, so setzt sich ein gelber Körper daraus ab, der Phosphor in einem solchen Zustand enthält, daſs er nicht von Alkohol, Aether oder Alkali aufgelöst, wohl aber von Chlor und Salpetersäure oxydirt wird. Bringt man in selbstentzündliches Gas einen porösen Körper, z. B. ein Stück Gyps, der atmosphärische Luft enthält, mit der das Gas nur allmälig in Berührung kommt, so sieht man einen Rauch sich um denselben bilden, und nach einiger Zeit ist das Gas nicht mehr selbstentzündlich. Auch die Einmischung mehrerer anderer Gase benimmt ihm die Selbstentzündlichkeit. Hierzu sind aber von den verschiedenen Gasen sehr ungleiche Mengen erforderlich. Von Wasserstoffgas verträgt es das 5fache Volumen, von Stickgas 3, von Kohlensäuregas 2, von ölbildendem Gas 1, von Schwefelwasserstoffgas $\frac{1}{2}$, von Ammoniakgas $\frac{1}{3}$, von Stickoxydgas $\frac{1}{10}$, und von Salzsäu-

regas $\frac{1}{20}$ Volumen. Indessen bleibt die Selbstentzündlichkeit nicht immer gleich grofs, und zuweilen ist mehr, zuweilen weniger von dem anderen Gas nöthig, um sie zu vernichten. Gut durchgeglühte Holzkohle und gebrannter Thon, in Quecksilber abgekühlt und in das Gas gelassen, absorbiren etwas davon, ohne dafs die Selbstentzündlichkeit sogleich verloren geht; aber nach $\frac{1}{2}$ oder 1 Stunde ist sie gänzlich vernichtet. Kohle, nicht mehr als $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{60}$ vom Volum des Gases betragend, zerstört die Selbstentzündlichkeit oft in 5 Minuten. In Wasser ausgelöschte Kohle wirkt nicht. Vergeblich versuchte Graham durch Erhitzen von Kohle unter Wasser, die Gas aufgesogen und die Selbstentzündlichkeit des übrigen zerstört hatte, einen Körper zu finden, aus dem sich etwas schliefsen liefse. Die Kohle gab nur Phosphorwasserstoff wieder. Wird Phosphorwasserstoffgas über Quecksilber in einem Glascylinder aufgefangen, dessen innere Seite zuvor mit kaustischer Kalilauge befeuchtet worden ist, so verliert das Gas allmälig, aber erst nach mehreren Stunden die Selbstentzündlichkeit. Indessen möchte wohl eine Wirkung des Kali's hierbei zu bezweifeln sein, indem ja eine der gewöhnlichen Bereitungsarten des Gases darin besteht, dafs Phosphor mit einer starken Kalilauge gekocht wird. Wird der Glascylinder, statt mit Kali, mit einer concentrirten Lösung von phosphoriger Säure oder Phosphorsäure befeuchtet, so sieht man in dem nassen Ueberzug eine milchige Trübung sich bilden, und die Selbstentzündlichkeit des Gases ist nach wenigen Augenblicken zerstört. Concentrirte Schwefelsäure und Arseniksäure bewirken dasselbe, erstere absorbirt aber zugleich etwas Gas, und letztere fängt bald an, Phosphorarsenik zu bilden. Ungefähr eben so,

nur langsamer, wirken verdünnte Säuren. Alkohol, von 0,85 spec. Gew., absorbirt sein halbes, Aether sein 2faches, und Terpenthinöl sein $3\frac{1}{2}$faches Volumen Gas; allein das letztere, so wie alle flüchtigen Oele, zerstören, selbst in sehr geringen Mengen, die Selbstentzündlichkeit in wenigen Minuten. Diefs ist in dem Grade der Fall, dafs wenn das Quecksilber in der Wanne von einem flüchtigen Oel verunreinigt ist, die Selbstentzündlichkeit des Gases nach einer oder einigen Stunden verloren geht. Aether wirkt schwächer, noch schwächer Alkohol. Eine geringe Spur von Kalium oder dessen Amalgam vernichtet in wenigen Augenblicken die Selbstentzündlichkeit ohne bemerkliche Volumverminderung. Ein Gran Kalium, in 50 Pfund Quecksilber aufgelöst, bewirkt, dafs es unmöglich ist, über diesem ein selbstentzündliches Gas aufzusammeln. Zink, Zinn und ihre Amalgame wirken nicht. Auch Quecksilberoxyd ist ohne Einflufs; aber das Oxydul, so wie auch arsenige Säure, zerstören bald die Selbstentzündlichkeit. Aus diesen Versuchen zieht nun Graham den Schlufs, das Gas müsse eine fremde Materie von oxydirender Natur enthalten, welche, in äufsert geringer Menge vorhanden, die Selbstentzündlichkeit bedinge.

Wiewohl es also nicht glückte, den Körper, dem man diese zündende Eigenschaft zuschreiben könnte, auszumitteln, so gelang es doch Graham, einem Phosphorwasserstoffgas, welches entweder die anfängliche Selbstentzündlichkeit verloren hatte, oder welches sich ursprünglich nicht selbstentzündlich entwickelt hatte (aus unterphosphoriger Säure), diese Eigenschaft durch Zusatz einer unbestimmbar geringen Menge eines oxydirenden Körpers zu ertheilen. Der interessante Gang dieser Untersuchung ist fol-

gender: Ein Gas, welches sich nicht mehr von selbst entzündete, wurde mit Wasserstoffgas, vermittelst Schwefelsäure entwickelt, vermischt. Die Beimischung geschah in ungleichen Proportionen, von $\frac{1}{3}$ vom Volum des Phosphorwasserstoffgases an, bis zu seinem 3fachen Volum, und in allen diesen Fällen wurde das Gas selbstentzündlich. Bei einer Wiederholung desselben Versuchs fand dies nicht statt. Das beim ersten Mal angewandte Gas war zu Anfang der Einwirkung der Säure auf das Zink aufgesammelt worden; das beim zweiten Versuch angewandte Gas erst, nachdem diese Wirkung eine Zeit lang gedauert hatte. Nun wurde das mit Zink und Salzsäure entwickelte Gas untersucht. Es hatte diese Eigenschaft nicht. Eben so wenig besafs diese Eigenschaft das Gas, welches mit Kaliumamalgam, oder aus Wasserdämpfen durch glühendes Eisen, oder aus Wasser durch die electrische Zersetzung erhalten war. Es entstand nun die Frage, ob die Schwefelsäure etwas enthalte, das mit dem zuerst entwickelten Wasserstoffgas weggeht und die Ursache der Selbstentzündlichkeit ist. Zur Beantwortung derselben wurde bei der Aufsammlung von nicht selbstentzündlichem Gas eine mit ihrem 3fachen Gewichte Wassers verdünnte und erkaltete Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit angewendet. Das aufgesammelte Gas war selbstentzündlich. An der Säure bemerkte man nach dem Verdünnen einen Geruch nach salpetriger Säure. In Folge der Bereitungsweise enthält die englische Schwefelsäure Salpetersäure, die sich bei der Concentration zwar vermindert, aber von der concentrirten Säure nicht ganz ausgekocht werden kann. Konnte wohl die Salpetersäure oder eine andere Oxydationsstufe des Stickstoffs der Körper sein, den das Gas aufnahm und

der dasselbe selbstentzündlich machte? Die verdünnte, erkaltete Schwefelsäure wurde auf einem sehr flachen Gefäſs einige Stunden lang an die Luft gestellt, bis der nitröse Geruch gänzlich verschwunden war. Nun wurde nicht selbstentzündliches Gas über dieser Säure aufgesammelt, und nun blieb es nicht selbstentzündlich. Der Leitfaden war also gefunden. Ein Stück einer Thermometerröhre, welches ein wenig concentrirte Acidum nitroso-nitricum eingesaugt enthielt, wurde über Quecksilber in eine kleine Menge nicht selbstentzündliches Gas gelassen. Es wurde ein schwacher, unbedeutender Rauch sichtbar. Nach einer Weile zeigte sich eine Einwirkung der Säure auf das Quecksilber. Das Gas war nicht selbstentzündlich. Nun wurde eine gröſsere Menge nicht selbstentzündliches Gas zugemischt und das Gemenge geprüft; es war nun im hohen Grade selbstentzündlich geworden. Anfangs war zu viel Säure hinzugekommen; die Wirkung ist also zwischen ein Maximum und Minimum beschränkt. Sie bleibt nie aus, wenn man folgendermaſsen verfährt: Man lasse einen Tropfen rother oder auch weiſser concentrirter Salpetersäure in eine Röhre fallen, fülle diese dann mit Quecksilber und stelle sie umgekehrt in die Quecksilberwanne; dabei entsteht etwas Gas von der Wirkung des Quecksilbers auf die Säure. Nun lasse man 1 Cub. Zoll entweder bloſses Wasserstoffgas, oder auch Phosphorwasserstoffgas in die Röhre aufsteigen, wodurch man ein Gas hat, welches vielleicht $\frac{1}{20}$ seines Volumens von der gasförmigen Verbindung von oxydirtem Stickstoff enthält, die das Gas selbstentzündlich macht. 1 Theil von diesem Gas, zu 50 bis 60 Theilen nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas gemischt, macht es in dem Grade selbstentzündlich, daſs nicht eine

einzige Blase davon an der Luft unentzündet bleibt. Bei der Zumischung des activen Gases zu dem andern sieht man keinen Rauch entstehen. Nach Graham ist das beste Verhältnifs der gasförmigen Stickstoffverbindung, die er immer Nitrous acid nennt, zu dem nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgas zwischen $\frac{1}{1000}$ und $\frac{1}{10000}$ vom Volum des letzteren; $\frac{1}{100}$ ist schon so sehr zu viel, dafs keine Spur von Selbstentzündlichkeit entsteht.

Stickoxydgas, in gröfserer oder geringerer Menge, besitzt diese Eigenschaft durchaus nicht, was um so sonderbarer ist, da dieses Gas bei Berührung des obigen Gemenges mit der Luft gerade die höheren Oxyde vom Stickstoff, nämlich $\dddot{N}$ und $\ddddot{N}$, die man als das hierbei Wirksame vermuthen könnte, hervorbringt. Chloroxydgas, $\ddddot{Cl}$, oxydirt sogleich den Phosphor unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure.

Das durch die Gegenwart eines Stickstoff-Oxydationsgrades selbstentzündliche Gas hat folgende Eigenschaften: Ueber Wasser bleibt es länger selbstentzündlich, als über Quecksilber. Ueber dem letzteren dauert diese Eigenschaft zwischen 6 und 24 Stunden, je nach der ungleichen Menge des wirksamen Körpers, den das Quecksilber allmälig zersetzt. In diesem Fall ist sein Verhalten umgekehrt gegen das des gewöhnlichen. Kohle, poröse Körper, flüchtige Oele, Kaliumamalgam, benehmen ihm die Selbstentzündlichkeit eben so rasch, wie dem gewöhnlichen. Phosphorige Säure, aber nicht Phosphorsäure, zerstört dieselbe. Kali wirkt auf beide gleich. — Es scheint keinem Zweifel unterworfen zu sein, dafs in beiden Fällen die Ursache der Selbstentzündlichkeit von gleicher Natur sein müsse, dafs

man

man sie also einer zufälligen Einmischung zuzuschreiben habe; aber was ist diese Einmischung in dem gewöhnlichen Gase? Graham vermuthet ein Phosphoroxyd = $\ddot{P}$ oder $\overset{....}{P}$, also analog der vermutheten wirksamen Oxydationsstufe vom Stickstoff. Aber erstlich wissen wir nicht, dafs es ein solches gibt, und wenn es existirt, so ist kein Grund da, es als gasförmig anzunehmen. Wenn es auch nicht ungereimt wäre, zu vermuthen, dafs ein solches Oxyd bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium entstehen könne, so sieht man doch nicht ein, warum es durch Einwirkung von ammoniakhaltigem Wasser auf die festen Phosphorwasserstoff-Verbindungen eher gebildet werden sollte, als durch Einwirkung von kalihaltigem Wasser, und doch wird das Gas im ersteren Falle selbstentzündlich, im letzteren nicht. Dessen ungeachtet sind doch die Resultate dieser Arbeit von grofser theoretischer Wichtigkeit, nicht in Beziehung auf die Frage, ob es zwei isomerische Phosphorwasserstoffgase gebe oder nicht, was nur von höchst secundärem Interesse ist, sondern in Beziehung auf die Aufklärungen, welche sie über den Einflufs von Körpern geben, die in kaum bestimmbarer Menge vorhanden sind, an der Verbindung selbst nicht Theil haben, und doch die ganze Wirksamkeit bestimmen. In der organischen Chemie werde ich auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

H. Rose *) hat gezeigt, dafs beim Kochen von Phosphor mit einer Lösung von Kali in Alkohol nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entsteht. Es ist mit ganz wenig Wasserstoffgas gemengt, und seine Bereitung gelingt auf diese Weise sehr

---

*) Poggend. Annal. XXXII. 467.

leicht. Die Bestandtheile des Alkohols nehmen keinen Theil daran. Das Wasserstoffgas, welches beim Kochen mit Wasser entsteht, rührt davon her, dafs durch das Kochen ein Theil des unterphosphorigsauren Salzes auf Kosten des Wassers zu phosphorsaurem oxydirt wird. Diefs ist bei Anwendung von Alkohol in bedeutend geringerem Grade der Fall, und es schlägt sich nur sehr wenig phosphorsaures Salz nieder. Daher ist diefs auch die beste Bereitungsmethode der unterphosphorigsauren Salze. Verdünnt man die zurückbleibende Lösung mit mehr Alkohol, wäscht das ungelöste mit Alkohol aus, schüttelt die Flüssigkeit mit fein geriebenem zweifach-kohlensauren Kali, um das überschüssige Kali in kohlensaures zu verwandeln und auszufällen, so erhält man, nach dem Abdestilliren des Alkohols im Wasserbade, reines unterphosphorigsaures Kali.

Chlor mit Wasserstoff.

Suckow *) hat gezeigt, dafs ein Gemenge von Chlorgas und Wasserstoffgas, welches beide Gase zu gleichen Volumen, oder das Wasserstoffgas im Ueberschufs enthält, zur Entzündung ein sehr starkes Sonnenlicht erfordere, dafs es aber bei einem Ueberschufs von Chlor in dem Verhältnifs von 3:2 schon bei dem zerstreuten Licht eines bewölkten Himmels, selbst in Glocken von grünem Glas, entzündet werde. Suckow's Erklärung, dafs in der durch Ueberschufs an Chlor potenzirten Acidität der Grund der erhöhten Empfindlichkeit der Gasverbindung zu suchen sei, erinnert an die physisch-philosophische Methode einer Zeit in der Wissenschaft, die glücklicherweise verschwunden ist.

Grofse Kry-

Marchand **) u. Jofs ***) haben gezeigt, dafs

*) Poggend. Annal. XXXII. 394.
**) A. a. O. XXXI. 546.
***) Journ. für pract. Ch., I. 133.

Jodwasserstoffsäure bei der freiwilligen Zersetzung nach und nach Krystalle von Jod absetzt, die sehr grofs werden können. Der erstere hat die Winkel an diesen Krystallen gemessen, die gewöhnlich Rhombenoctaëder sind, die sich durch Vergröfserung zweier Abstumpfungsflächen in Tafeln verwandelt haben. Ich habe ebenfalls diese sehr grofsen Jodkrystalle erhalten; sie bildeten sich im Verlaufe einiger Jahre in einer Flasche, in welcher bei Arbeiten über Jodverbindungen die jodhaltigen Flüssigkeiten gesammelt worden waren, um später zusammen zur Ausziehung des Jods angewendet zu werden. Ich verwahre sie nun seit 12 Jahren unverändert unter einer kleinen Menge der Flüssigkeit, in der sie sich gebildet hatten.

stalle von Jod.

Bekanntlich scheint das Fluor unter allen Körpern derjenige zu sein, dessen Affinitäten, wenigstens bei niedrigeren Temperaturen, die gröfste Wirksamkeit äufsern. Ungeachtet daher das Fluorsilber, wie man aus H. Davy's Versuch weifs, von Chlorgas zersetzt wird, so konnte man doch noch nie das Fluor im isolirten Zustand kennen lernen, weil es im Moment des Freiwerdens sich mit Allem, womit es in Berührung kommt, verbindet. In einer kurzen Unterredung, die ich mit H. Davy einige Jahre vor seinem Tode hatte, äufserte mir derselbe in Betreff dieses widerspenstigen Körpers, dafs er die Absicht habe, sich, zu ferneren Versuchen über denselben, Apparate von Fluorcalcium machen zu lassen. Leider ist diese Idee nicht zur Ausführung gebracht worden. Neuerlich hat Aimé *) einen interessanten, wiewohl mifsglückten Versuch der Art angestellt. Bekanntlich wird Cautschuck von einer

Fluor.

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 443.

Menge unserer schärfsten Reagentien, als Chlorgas, Salzsäuregas, kaustischem Kali, concentrirter Schwefelsäure etc., nicht angegriffen. Da es nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, so ist seine Zusammensetzung auch nicht so leicht veränderbar. Aimé überzog einen Glaskolben inwendig mit Cautschuck, liefs es trocknen, füllte den Kolben mit Chlorgas, und brachte Fluorsilber hinein. Es bildete sich sogleich Fluorwasserstoffsäure, indem das Cautschuck rund um das Chlorsilber und unter demselben verkohlt wurde. Das Fluor entzog also dem Kohlenstoff den Wasserstoff.

Kohle, ihre freiwillige Entzündung.

Schon mehrere Male war in diesen Jahresberichten die Rede von der zuweilen statt findenden freiwilligen Entzündung von pulverisirter Kohle in den Pulverfabriken. Neue Fälle der Art, ganz übereinstimmend mit dem im Jahresb. 1832, p. 60., erwähnten, sind von Hadefield*) angeführt worden. Davies sucht die Ursache dieser Erscheinung durch die Annahme zu erklären, dafs bei der Verkohlung Kalium reducirt werde, welches dann die Anzündungspunkte bilde. Diese Erklärung hat vieles gegen sich. Bei der Darstellung der zur Pulverfabrikation bestimmten Kohle darf die Temperatur nicht so hoch gehen, dafs Kalium reducirt werden könnte, und geschähe diefs auch wirklich, so hätte es bei dem lange dauernden Pulverisiren der Kohle Zeit genug, um sich zu oxydiren. Bei der Erscheinung bemerkt man, dafs ihr eine allmälige Erhöhung der Temperatur der Masse, da wo diese mit der Luft in Berührung ist, vorangeht. Man kann nicht annehmen, dafs diese durch Oxydation von Kalium entstehe. Aufserdem, wer hat wohl jemals

---

*) Annalen der Pharmacie, X. 130. u. 134.

gefunden, dafs frisch gebrannte, erkaltete Kohle Wasserstoffgas entwickelt?

Schwefelkohlenstoff, Bereitung.

Pleischl *) hat die verschiedenen Bereitungsmethoden des Schwefelkohlenstoffs untersucht. Die von Brunner angegebene, Jahresb. 1831, p. 72., war zwar nach dem besten Prinzip ausgedacht; allein aus zwei Tiegeln und zwei Porzellanröhren eine tubulirte Retorte zusammenzufügen, die dicht hält und nichts durch die Fugen entweichen läfst, übersteigt, wie er fand, die gewöhnliche Geschicklichkeit im Lutiren, so dafs also diese Methode nicht von Jedem ausführbar ist. Er änderte sie daher in der Art ab, dafs er eine tubulirte Retorte von Steingut nahm, so wie sie käuflich zu haben sind; in den Tubulus derselben setzte er eine $1\frac{1}{2}$ Fufs lange Porzellanröhre ein, so dafs sie bis zu $1\frac{1}{2}$ Zoll vom Boden der Retorte ging, und kittete sie mit einem Lutum von Thon und Sand luftdicht ein. Die Retorte wurde durch den Hals mit haselnufsgrofsen Stückchen von Kohle gefüllt und in einen passenden Ofen eingesetzt. An den Hals der Retorte wurde eine tubulirte Vorlage angelegt; was sich in derselben nicht condensirte, wurde in eine zweite, künstlich abgekühlte geleitet. In beiden war Wasser enthalten. Die Retorte wurde geneigt in den Ofen gelegt, so dafs die, die Verlängerung des Tubulus bildende Röhre aufserhalb des Stromes der heifsen Luft kam. Ihre obere Mündung wurde mit einem guten Kork verschlossen. Als die Retorte völlig glühte, wurde von Zeit zu Zeit, und nicht zu viel auf einmal, Schwefel hineingegeben. Indem er auf die auf dem Boden liegende Kohle fällt, verwandelt er sich in Gas, mufs als solches durch die

*) Baumgartners Zeitschrift, III. 97.

glühende Kohlenmasse hindurchgehen, und verbindet sich nun großentheils mit Kohlenstoff. Ist die Retorte nicht zu klein, so erhält man nach wenigen Stunden gegen zwei Pfund Schwefelkohlenstoff, der nach der Rectification gegen 18 bis 20 Unzen gibt.

Oxyde und Säuren der Metalloïde. Wasser, seine Zusammendrückbarkeit.

Oersted *) hat seine Versuche über die Zusammendrückbarkeit des Wassers fortgesetzt, und diese Fortsetzung bestätigt sowohl seine eignen älteren, als auch die von Anderen hierüber angestellten Versuche, auf eine Art, die nichts zu wünschen übrig lassen dürfte. Hierbei bot sich indessen noch der andere Umstand zur weiteren Verfolgung dar, daſs nämlich das Wasser für ungleiche Temperaturen ungleiche Zusammendrückbarkeit zeigt, so daſs es für höhere Temperaturen weniger zusammendrückbar wird. Oersted's Versuche geben das Resultat, daſs diese Anomalie verschwindet, wenn das Wasser bei dem Versuche für jeden Atmosphärendruck um $\frac{1}{40}$ Grad Cels. erwärmt wird. Daſs sich dieſs so verhalten müsse, sieht man daraus, daſs bei der Temperatur der höchsten Dichtheit des Wassers kleine Temperaturunterschiede wenig auf sein Volumen influiren, und da geben auch die Compressionsversuche das gleichförmigste Resultat.

Schwefelsäure, ihr Arsenikgehalt.

Wackenroder **) hat auf den Umstand aufmerksam gemacht, daſs (wahrscheinlich aus Böhmen) sogenannte englische Schwefelsäure in den Handel kommt, die sehr viel Arsenik enthält, theils als arsenige Säure, theils auch bis in einem gewissen Grade als Arseniksäure. Durch Destillation ist sie nicht davon zu befreien, da die arsenige Säure flüchtig genug ist, um in dem Dampf von Schwefelsäure

*) Poggend. Annal. XXXI. 361.
**) Pharm. Centralbl. 1834, No. 32. p. 499.

abzudampfen. Wackenroder fand also auch in der destillirten Säure Arsenik, wovon ein Pfund ein Gran Schwefelarsenik gab. Einen Arsenikgehalt der Schwefelsäure entdeckt man auf die Weise, daſs man sie mit dem 6 bis 8fachen Gewicht Wassers verdünnt, das schwefelsaure Blei absetzen läſst, und dann Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet; man verkorkt die Flasche, worauf sich allmälig Schwefelarsenik bildet und absetzt. Dieser Arsenikgehalt verursacht wahrscheinlich den oben erwähnten Arsenikgehalt im Phosphor; auch geht er in verschiedene andere pharmaceutische Präparate über, z. B. in die Salzsäure, in präcipitirten Schwefel, in Sulphur auratum. Bei der Bereitung des letzteren ist es daher stets am besten, eine verdünnte Säure anzuwenden, zu der man vorher ein wenig Heparlösung gemischt, und die man dann in einer verschlossenen Flasche an einer warmen Stelle klären gelassen hat. In krystallisirter Weinsäure fand Wackenroder keine Arseniksäure, wohl aber etwas Blei. Wie nöthig es sei, in Fällen von Arsenikvergiftung zu den Proben eine Schwefelsäure oder Salzsäure anzuwenden, die vorher von Arsenik befreit worden ist, fällt in die Augen.

Phosphorsäure, ihr Gehalt an Arseniksäure.

Im Zusammenhang hiermit möge noch bemerkt werden, daſs die Substanzen, womit der Phosphor verunreinigt sein kann (p. 90.), Veranlassung geben können, daſs die daraus bereitete Phosphorsäure mit Arseniksäure, Antimonoxyd etc. verunreinigt ist. Da die Phosphorsäure öfters als inneres Heilmittel angewendet wird, so ist es von besonderer Wichtigkeit, daſs sie keine schädlichen Stoffe der Art enthalte. Es ist daher stets nothwendig, die Auflösung der Säure mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen und sie damit in einer verschlossenen Flasche einen oder

einige Tage lang an einer warmen Stelle stehen zu lassen und nachher zu filtriren, um jede Spur von diesen Metallen abzuscheiden. Es versteht sich, dafs die so zu behandelnde Säure zuvor von Salpetersäure befreit sein mufs. Einer gleichen Behandlung mufs die aus gebrannten Knochen bereitete Säure, die zur Bereitung von phosphorsaurem Natron bestimmt ist, unterworfen werden.

Euchlorin verbannt. Im Jahresb. 1833, p. 85., erwähnte ich der Versuche von Soubeiran, welche diesen Chemiker veranlafsten, H. Davy's Euchlorin für ein Gemenge von Chlor mit einem höheren Oxyd, $\dddot{Cl}$, zu erklären. J. Davy *) hat die Versuche seines verstorbenen Bruders revidirt und wiederholt. Das Argument, welches diesen letzteren veranlafst hatte, das Euchlorin als eine selbstständige Verbindung, und nicht als ein Gemenge von Chlor mit einem höheren Oxyd, welches er ebenfalls entdeckte, zu betrachten, war, dafs Chlor in freiem Zustand von Quecksilber absorbirt wird und sich unter Feuererscheinung mit unächtem Blattgold verbindet, während diefs mit Euchlorin nicht der Fall ist. Auf Veranlassung der Versuche von Soubeiran und der von diesem daraus gezogenen, sehr wahrscheinlichen Resultate, wiederholte J. Davy seines Bruders Versuche und fand sie richtig. Allein da z. B. Chlorgas allein so rasch von Quecksilber absorbirt wurde, dafs kein Gas gesammelt werden konnte, Euchlorin dagegen mehrere Stunden lang über Quecksilber stand, ohne dafs dadurch des letzteren Oberfläche bedeutend anlief, so fiel es ihm ein, das Euchloringas mit noch einer Quantität Chlorgas zu mengen, um zu sehen, ob dieses nicht sogleich aufgeso-

---

*) Ed. N. Phil. Journ. XVII. 34.

gen werde; diefs aber geschah nicht, obgleich viel Chlor, selbst bis 50 Proc., zugemischt wurde. Blattsilber lief kaum darin an, und gewalztes Zink schien nicht angegriffen zu werden. Es ist also klar, sagt er, dafs das Chloroxyd, $\dddot{Cl}$, die Eigenschaft hat, die Einwirkung des Chlors auf Quecksilber und die anderen Metalle zu verhindern, und dafs man keinen Grund habe, gegen Soubeiran's entscheidende Versuche, die Existenz des Euchlorins, als einer bestimmten Verbindung, zu behaupten.

Euchlorin, wiederhergestellt unter dem Namen von unterchloriger Säure.

Ueber die bleichende Verbindung im Chlorkalk und in den Salzen, die bei der Vereinigung von Chlor mit Salzbasen bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, hat Balard *) eine Untersuchung angestellt, die ihn zu dem Resultat führte, dafs diefs eine aus 2 Atomen Chlor und 1 Atome Sauerstoff zusammengesetzte Säure sei, die also nicht mit der phosphorigen, sondern mit der unterphosphorigen Säure analog zusammengesetzt wäre, dem gemäfs er sie *unterchlorige Säure* nennt. Sie hat also vollkommen die Zusammensetzung von Euchlorin, und scheint demnach zu beweisen, dafs die Gründe, aus welchen die Existenz desselben im Vorhergehenden geleugnet wurde, nicht als entscheidend betrachtet werden können.

Am besten bereitet man sie auf folgende Weise: Man leitet Chlorgas in eine grofse Flasche, so dafs sie ganz angefüllt wird, und bringt dann einen kleinen Ueberschufs eines fein zusammengeriebenen Gemenges von rothem Quecksilberoxyd mit dem 12fachen Gewicht Wassers hinein. Das Gas wird sogleich mit grofser Heftigkeit absorbirt. Die Producte sind unlösliches basisches Quecksilberchlorid

*) Journ. de Pharm. XII. 661.

und unterchlorige Säure, welche letztere sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Quecksilberoxyd gebildet hat, und in der Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist. Durch Destillation erhält man sie rein, auch concentrirter, wenn man das zuerst übergehende allein aufsammelt; die Destillation muſs aber im Wasserbade geschehen, wenn nicht die Säure zersetzt werden soll. Die Säure kann aus dieser Flüssigkeit gasförmig erhalten werden, wenn man sie über Quecksilber in eine kleine Glasglocke, zu etwa $\frac{1}{30}$ des Rauminhalts der letzteren, steigen läſst, und dann ein gleiches Volumen salpetersaurer Kalkerde hinzufügt, die sogleich das Wasser aufnimmt und die Säure unter Aufbrausen austreibt. Sie kann dann selbst durch Quecksilber abgeleitet werden, welches sie nicht sogleich zersetzt; am besten aber sperrt man sie mit einer concentrirten Lösung des Kalksalzes. Dieses Gas ist gelb, etwas dunkler als Chlor, und riecht wie Chlorkalk mit Salpetersäure versetzt. Wasser absorbirt mehr als das 100fache Volumen; etwas langsamer wird es von Quecksilber absorbirt, welches sich damit in Oxydul und Chlorür verwandelt. Durch eine wenig erhöhte Temperatur detonirt es mit lebhafter Explosion, indem sich sein Volumen von 1 zu $1\frac{1}{2}$ vergröſsert, und läſst man dann das Chlor von kaustischem Kali absorbiren, so bleibt $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas übrig. Auf diese Weise wurde seine Zusammensetzung gefunden. Vom Sonnenlicht wird es ohne Detonation zersetzt, ist es aber mit Wasserstoffgas vermischt, so explodirt es leicht. Von gepulverten Metallen wird es absorbirt, unter Bildung eines Gemenges von Oxyd und Chlorür; hierbei tritt leicht eine Explosion ein, wenn der Versuch mit einiger Menge geschieht. Von Kohle wird es im ersten Augenblick absorbirt, explodirt

aber sogleich darauf in Folge der dabei entstehenden Wärme. Seine Auflösung in Wasser ist gelblich und hat den Geruch des Gases. Sie färbt die Haut braunroth, bleicht Pflanzenfarben, erhält sich im Dunkeln und bei gewöhnlicher Lufttemperatur, zersetzt sich aber im Licht und durch Wärme in Chlorgas und Chlorsäure. Sie verwandelt Brom und Jod in Säuren, eben so Schwefel, Selen, Phosphor und Arsenik, unter Freiwerden von Chlor. Waßerstoffgas, Stickgas und Kohle wirken nicht darauf. Von den Metallen wirken wenige mit Energie ein, Eisen ausgenommen, welches sich damit in basisches Eisenchlorid verwandelt. Mit Silber entsteht Chlorsilber und Sauerstoffgas. Kupfer und Quecksilber bilden langsam basische Chloride. Oxydule werden davon in Oxyde und Superoxyde verwandelt. Organische Stoffe werden davon stärker als von Salpetersäure oxydirt, und unter Bildung ganz anderer Producte. Mit den Alkalien und den alkalischen Erden läfst sie sich zu Salzen verbinden, wobei jedoch Erwärmung zu vermeiden ist, indem sonst chlorsaures Salz und Chlorür entstehen. Mit den Metalloxyden bilden sich nur schwierig Verbindungen; sie setzen sich sogleich um. Sie treibt die Kohlensäure aus, und wird selbst von dieser ausgetrieben.

Kohlensäure in liquider Form.

Thilorier *) hat einen eigenen Compressions-Apparat zur Darstellung der liquiden Kohlensäure erfunden. Wie er angibt, hat er das specifische Gewicht der liquiden Säure mit derselben Sicherheit bestimmt, mit welcher die specifischen Gewichte von Alkohol und Aether bekannt sind; eben so ihre thermometrische Ausdehnung, ihre Tension etc., ohne

*) Journ. für pract. Ch. III. 109.

dafs er aber die eigentlichen Werthe davon angibt. Bei +3° braucht sie 79 Atmosphären Druck, um liquid zu werden. Ein Umstand, den Thilorier anführt, kann eine practische Anwendung bekommen (wenn er anders richtig beobachtet ist, was wohl noch bezweifelt werden dürfte), dafs sich nämlich die tropfbarflüssige Kohlensäure zwischen 0° und +30° um 50 Procent ihres Volumens ausdehnt. Atmosphärische Luft dehnt sich blofs um 11,1 Procent aus. Dagegen läfst sich das durch Temperatur veränderte Volumen der liquiden Kohlensäure nicht durch stärkeren Druck vermindern, woraus Thilorier den Schlufs zieht, dafs sich diese Ausdehnung wohl mit Vortheil zu mechanischen Endzwecken benutzen lasse. Als er die liquide Kohlensäure auf die Kugel eines Weingeist-Thermometers fliefsen liefs, fiel dasselbe auf —75°.

Kohlenoxydgas, dessen Bereitung.

Mitchell *) gibt folgende Methode zur Bereitung des Kohlenoxydgases an: Man vermischt in einer Retorte 8 Th. (1 Unze) fein geriebenes oxalsaures Ammoniak mit 1 oder 2 Th. (1 bis 2 Drachmen) concentrirter Schwefelsäure, erhitzt gelinde und fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser auf. Es soll keine Spur von Kohlensäure enthalten; in dem Sperrwasser dagegen soll kohlensaures Ammoniak enthalten sein, und in der Retorte freie Schwefelsäure zurückbleiben.

Gale **) hat gezeigt, dafs diese Angabe ganz ungegründet ist, dafs man ein Gemenge aus gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxydgas bekommt, und dafs in der Retorte saures schwefelsaures Ammoniak zurückbleibt, wie die Theorie voraussetzt.

---

*) L. and E. Phil. Mag. V. 391.

**) Silliman's Americ. Journ. of Science, XXVII. 129.

Wirkung von Kalium auf Kohlenoxydgas.

Liebig *) hat die Einwirkung von Kalium auf Kohlenoxydgas untersucht. Er fand, dafs wenn reines und trocknes Kohlenoxydgas über schmelzendes Kalium geleitet wird, unter Feuererscheinung eine Vereinigung beider statt findet, und eine schwarze, kohlige Masse entsteht, die sich leicht vom Glase des Apparats, worin der Versuch geschah, ablöst, und alle Eigenschaften der schwarzen Masse besitzt, die sich bei der Bereitung des Kaliums aus kohlensaurem Kali und Kohle bildet. Noch warm in die Luft gebracht, entzündet sie sich mit Explosion; ohne Luftzutritt unter Wasser gebracht, löst sie sich mit Hinterlassung von schwarzen Flocken und eines, wie es scheint, stark kohlehaltigen Wasserstoffgases auf, das mit leuchtender Flamme brennt. Die Lösung ist zuerst rothgelb, wird aber beim Abdampfen gelb und setzt krokonsaures und oxalsaures Kali ab, gerade so wie es mit der bei der Kaliumbereitung gebildeten schwarzen Masse der Fall ist. Liebig hat das krokonsaure Kali analysirt, und L. Gmelin's Angabe, dafs es aus $\dot{K}+C^5O^4$ $=K+5C+5O$ besteht, bestätigt gefunden. Es ist also klar, dafs zur Bildung von krokonsaurem Kali 1 Atom Kalium und 5 Atome Kohlenoxyd verwendet wurden. Man könnte sich dabei vorstellen, Kohlenoxyd und Kalium seien wie ein Salzbilder mit einem Metall mit einander verbunden. In der That fand auch Liebig, dafs beim Einleiten von Chlor die Auflösung des krokonsauren Kali's die Farbe verlor ohne Bildung von Kohlensäuregas, und die Eigenschaft bekam, in der Wärme unter Entwickelung von Kohlensäuregas das Quecksilberoxyd zu reduciren. Allein die in diesem Falle vom Chlor

*) Poggend. Annal. XXXIII. 90.

bewirkte Umsetzung könnte von mehrfacher Art gewesen sein und vielleicht nicht die Abscheidung eines in Wasser löslichen Körpers aus C^5O^5 beweisen. Uebrigens, da das Product von der Einwirkung des Kaliums auf das Kohlenoxydgas nicht krokonsaures Kali, sondern ein ganz anderer Körper ist, so verdient wohl diese Ansicht keine Beachtung. Zieht man in Betracht, daſs dieses Product von Wasser unter Wasserstoffgas-Entwickelung in ein Gemenge von krokonsaurem und oxalsaurem Kali verwandelt wird, so könnte es folgendermaaſsen zusammengesetzt sein:

Oxalsaures Kali . .	$2C+3O+\dot{K}$
Krokonsaures Kali .	$5C+4O+\dot{K}$
	$7C+7O+2\dot{K}$,

wobei die 2 Atome Sauerstoff im Kali durch die Einwirkung des Wassers hinzugekommen wären. Indessen, wenn auch dieses das wahre Verhalten wäre, so müſste bloſs oxalsaures und krokonsaures Kali entstehen, und das weggehende Wasserstoffgas reiner Wasserstoff sein. Der Versuch aber zeigt, daſs die Lösung roth oder rothbraun ist, und öfters Kohle oder ein karmoisinrothes Pulver zurückläſst, und daſs das Wasserstoffgas wie ölbildendes Gas brennt. Diese Umstände deuten auf ein Gemenge von noch mehr Producten. Liebig glaubt, daſs sich diese Abweichungen durch die Annahme erklären lassen, daſs sich auſser $2K+7C+7O$ auch eine Verbindung von $K+7C+7O$ bilde. Der Leitfaden, der hier über die Bildung dieses sonderbaren Products gegeben ist, zeigt hinreichend, wie sehr dieser Gegenstand eine vollständige Erforschung verdient.

Jodwasser- Joſs *) gibt folgende Bereitungsmethode der

*) Journ. für pract. Ch. I. 133.

wäſsrigen Jodwasserstoffsäure an: 60 Th. Bleifeilspähne und 40 Th. Jodpulver werden in einer Flasche mit Wasser übergossen und so lange zusammengeschüttelt, bis aller Geruch nach Jod verschwunden ist; alsdann wird das gebildete Jodblei durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Dieses Verfahren gewährt den Vortheil, daſs kein Jod mit dem Schwefel verloren geht, wie es in nicht unbedeutendem Grade der Fall ist, wenn sich das Schwefelwasserstoffgas in einem Gemenge von Jodpulver und Wasser zersetzt. Will man die Säure concentriren, so kann dieſs in einer Retorte geschehen, indem man sauerstofffreies Wasserstoffgas hindurchleitet.

stoffsäure, Bereitung.

Fluorkieselgas.

J. Davy *) hat Versuche über das Verhalten des Fluorkiesels zu Salzbasen angestellt, in der Absicht zu beweisen, daſs meine nun schon ziemlich lange aufgestellte Ansicht von den salzartigen Verbindungen dieses Körpers (daſs nämlich der Fluorkiesel in Berührung mit Wasser oder Salzbasen $\frac{1}{3}$ seines Siliciums oxydirt als Kieselsäure abscheidet, während sich mit dem freien Fluor ein Fluorür bildet, das dann mit den übrigen $\frac{2}{3}$ vom Fluorkiesel in Verbindung tritt; daſs aber diese Verbindungen bei einer höheren Temperatur in der Art zersetzt werden, daſs der Fluorkiesel Gasform annimmt und das Fluorür zurückläſst) unrichtig, dagegen die alte Meinung, daſs der Fluorkiesel eine Säure sei, die sich mit oxydirten Basen verbinde, die einzig richtige sei. Die Beweise zu Gunsten dieser Meinung sind: 1) daſs das Fluorkieselgas trocknes Lackmuspapier röthet, und 2) daſs dieses Gas, wenn man es über eine erhitzte, wasserfreie Basis, z. B. Kalkerde, leitet, oft unter Feuererscheinung absorbirt

*) Edinb. N. Phil. Journ. XVII. 244.

wird und ein fluorkieselsaures Salz bildet, worin sich das Radical der Basis zum Fluor gerade so verhält, wie in dem neutralen Fluorür ohne Kieselerde, z. B. bei Anwendung von Kalkerde, gerade wie im Flufsspath. Da J. Davy bei einem Versuch mit Kalkerde und Fluorborgas dasselbe Resultat erhielt, so schliefst er, dafs dasselbe Verhältnifs auch bei den Fluorbor-Verbindungen statt finde. Hierbei hat jedoch J. Davy ganz übersehen, dafs Fluorkiesel oder Fluorbor, sie mögen nun Säuren sein oder nicht, bei einer höheren Temperatur in Berührung mit einem Oxyd, dessen Radical basischer Natur ist, so zersetzt werden müssen, dafs des letzteren Sauerstoff den Kiesel oder den Bor geradeauf zu Kieselsäure oder Borsäure oxydirt, während das Radical sich mit dem Fluor verbindet; die gebildeten Säuren aber, da sie feuerbeständig sind, müssen mit dem Fluorür innig gemengt bleiben. Davy's Versuch beweist also nicht einmal, dafs diese Gase Säuren sind. Nimmt man kohlensaures Kali statt Kalk, so erhält man Fluorkalium und Kieselerde, welche letztere sich bei Behandlung der Masse mit Wasser abscheidet.

Ueber eine ganz neue Kl. unorgan. Körper, zusammengesetzt aus Stick-, Kohlen-, Wasser- u. Sauerstoff.

Liebig *) hat eine neue Klasse von unorganischen Verbindungen entdeckt, die nach dem Prinzip für die organischen Zusammensetzungen gebildet sind. Unstreitig ist diese Entdeckung eine der wichtigsten, womit im verflossenen Jahre die Chemie bereichert worden ist.

Melon.

Melon, ein neuer Salzbilder. Unterwirft man trocknes Schwefelcyan, nämlich den schön gelben Niederschlag, den Chlorgas in einer Lösung von

*) Annal. der Pharm. X. 1.

von Schwefelcyankalium hervorbringt, der trocknen Destillation, so entweichen Schwefel und Schwefelkohlenstoff, und in der Retorte bleibt ein viel blasserer Körper zurück, welcher, ohne sich zu zersetzen, Glühhitze verträgt. Dieser Körper ist das Melon. Bei der Destillation geht aller Schwefel und ein Theil vom Kohlenstoff weg.

Auf kürzerem Wege erhält man dasselbe, wenn man Schwefelcyankalium in einem Strom von Chlorgas erhitzt, bei einer Temperatur, die nicht bis zum Schmelzen des Salzes geht; um die Berührungspunkte mit dem Gas zu vermehren, ist es zweckmäfsig, das Salz vorher mit seinem doppelten Gewicht fein geriebenen Kochsalzes zu vermischen. Zuerst erhitzt man die Retorte in einem Bad von Chlorcalcium, und steigert erst zuletzt die Hitze bis zum anfangenden Glühen. Es bildet sich Chlorschwefel, in Begleitung einer anderen flüchtigen Verbindung, zuletzt sublimirt sich im Halse Chlorcyan in Nadeln, und in der Retorte bleibt ein Gemenge von Kochsalz, Chlorkalium und Melon, welches man mit Wasser behandelt, wobei das letztere ungelöst bleibt. Dasselbe wird ausgewaschen, getrocknet und in einem verschlossenen Gefäfs geglüht. Es hat folgende Eigenschaften: Es ist geschmack- und geruchlos, hat eine blasse, fast strohgelbe Farbe, und ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. In einem Destillationsgefäfs der Weifsglühhitze ausgesetzt, verflüchtigt es sich unter Zersetzung, indem sich 3 Vol. Cyangas und 1 Vol. Stickgas bilden. Mit Kupferoxyd verbrannt, gibt es 3 Vol. Kohlensäuregas und 2 Vol. Stickgas. Es besteht also aus Kohlenstoff und Stickstoff in einem der beiden Verhältnisse: C^3N^4 oder C^6N^8; in beiden Fällen ist seine procentische Zusammensetzung: 39,36 Kohlenstoff und

60,64 Stickstoff. Hinsichtlich seiner Pulverform und Feuerbeständigkeit hat es mit dem Phosphorstickstoff Aehnlichkeit. Bei seiner Bildung entweicht vom Schwefelcyan die eine Hälfte des Schwefels in freiem Zustand, die andere dagegen als Schwefelkohlenstoff. Vielleicht besteht das ganze Destillat eigentlich aus CS^4, welches sich aber bei niedrigerer Temperatur in CS^2 und $2S$ scheidet.

Nur wenige Verbindungen von diesem Körper sind bekannt. Mit *Wasserstoff* konnte noch keine Verbindung hervorgebracht werden. Mit *Chlor* verbindet er sich beim gelinden Erwärmen zu einem flüchtigen, weifsen Körper von einem, die Augen stark angreifenden Geruch. Derselbe Körper scheint sich zu bilden, wenn man ein Gemenge von 1 Th. Schwefelcyankalium und 2 Th. Quecksilberchlorid gelinde erhitzt; hierbei bildet sich jedoch auch Schwefelkohlenstoff. Mit *Kalium* verbindet sich das Melon beim Erwärmen unter Feuererscheinung zu einer leicht schmelzbaren, durchsichtigen Masse, die in Wasser leicht löslich ist, einen bittermandelartigen Geschmack hat, und weder Cyanverbindungen, noch oxalsaures Salz enthält. Durch Doppelzersetzung mit Metallsalzen entstehen Melonmetalle, die mit den entsprechenden Cyanverbindungen keine Aehnlichkeit haben. Wird eine Auflösung von Melonkalium mit einer Säure vermischt, so fällt ein weifser, in Alkali löslicher Körper in voluminösen Flocken nieder. Bei der nur langsam vor sich gehenden Auflösung in Kalilauge entwickelt sich fortwährend Ammoniak, und noch während der Verdunstung schiefsen daraus lange, durchsichtige, seidenartige Krystalle an, so dafs zuletzt das Ganze zu einer Masse gesteht. Diese Krystalle sind ein Salz, dessen am Schlufs der Beschreibung dieser Körper noch besonders erwähnt werden soll.

Das Melon wird auch von Salpetersäure aufgelöst. Beim Kochen findet ein gleichförmiges Aufbrausen statt, aber von Stickoxydgas entwickeln sich nur Spuren. Es entweicht Kohlensäure, es bildet sich Ammoniak, welches mit Salpetersäure verbunden bleibt, und beim Erkalten krystallisirt aus der Flüssigkeit eine Säure in langen Nadeln. Diese Säure ist neu und bekam von Liebig den Namen

Cyanylsäure. Ihre Krystalle sind an den Enden schief abgestumpfte, geschobene 4seitige Prismen von 95° 35′. Zur Entfernung der anhängenden Mutterlauge werden sie mit Wasser gut abgewaschen. Läfst man sie aus der Auflösung in siedendheifsem Wasser durch langsames Erkalten nochmals krystallisiren, so schiefst sie in breiten, stark glänzenden Blättern an, die nach dem Trocknen milchweifs werden. Diese Krystalle enthalten Wasser, welches in warmer Luft vollkommen entweicht. Die Cyanylsäure hat merkwürdigerweise ganz dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Cyanursäure, aber ein doppelt so grofses Atomgewicht; während nämlich die Zusammensetzung der Cyanursäure durch die Formel $C^3 N^3 H^3 O^3$ ausgedrückt wird, ist die Formel für die Cyanylsäure $C^6 N^6 H^6 O^6$. Die folgende Aufstellung zeigt die berechnete und die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung:

Cyanylsäure.

		Berechnet in Proc.	Durch Anal. gefunden*). 1.	2.
6 At. Kohlenstoff	458,622	28,1854	28,479	29,03
6 At. Stickstoff	531,108	32,6401	32,732	32,86
6 At. Wasserstoff	37,438	2,3008	2,543	2,44
6 At. Sauerstoff	600,000	36,8746	36,246	35,67
	1627,168			

*) Zufolge der Analyse des Silbersalzes war die Sättigungscapacität nach einem Versuch 1620,29, und nach einem an-

Da das Melon aus $6C + 8N$ zusammengesetzt ist, so besteht die Bildung der neuen Säure eigentlich in dem Zutritt von 6 Atomen Wasser, und kann durch folgendes Schema ausgedrückt werden:

$$
\begin{array}{lll}
\text{1 At. Cyanylsäure} & = 6C + 6N + & 6H + 6O \\
\text{2 At. Ammoniak} & = \qquad 2N + & 6H \\
\hline
 & (6C + 8N) + & (12H + 6O)
\end{array}
$$

Indessen möchte doch der Vorgang bei der Bildung der Säure weniger einfach sein; denn erstlich bekommt man nicht die Quantität von Cyanylsäure, die nach dieser Ansicht vorausgesetzt wird, und zweitens müfsten alle Säuren dieselbe Umsetzung der Atome bewirken können, wie die Salpetersäure, worüber jedoch Liebig nichts anführt. Inzwischen läfst es derselbe unentschieden, ob man diese Säure mit Sicherheit für eine besondere Säure zu halten habe, indem bei der Bereitung derselben oft auch zugleich Cyanursäure gebildet werde, wobei jedoch die letztere, als die schwerlöslichste, zuerst herauskrystallisire, so dafs sie vollkommen trennbar seien; auch kann nicht durch bloſse Auflösung in Wasser die eine in die andere verwandelt werden. Wird aber die Cyanylsäure in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, durch Wasser daraus gefällt, und dann in Wasser gelöst und umkrystallisirt, so bekommt man sie gänzlich in Cyanursäure verwandelt. Von den Salzen der Cyanylsäure ist nur das Silbersalz beschrieben, welches durch Fällung der mit Ammoniak gesättigten Cyanylsäure mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wurde. Es ist ein weifses, volu-

---

deren 1626 (letztere Zahl ist jedoch verrechnet; der Versuch gibt nur 1528,27). Die Analyse 1 wurde mit der freien, trocknen Säure, die Analyse 2 mit dem Silbersalz angestellt. Der Stickstoffgehalt wurde nicht bestimmt, sondern berechnet.

minöses, unlösliches Pulver. Wurde dagegen die Cyanylsäure mit Kali gesättigt, so wurde ein Silbersalz erhalten, dessen Säure in der Sättigungscapacität mit der Cyanursäure übereinstimmte, was Liebig zu der Vermuthung veranlaſste, daſs vielleicht die Alkalien dieselbe Veränderung wie die Säuren bewirken. Er überläſst die Entscheidung künftigen Versuchen.

Melam

Melam *). Dieser Körper bleibt zurück, wenn Schwefelcyan-Ammonium der trocknen Destillation unterworfen wird. Die vortheilhafteste Bereitungsweise besteht darin, daſs man ein Gemenge von wenigstens 2 Th. Salmiak und 1 Th. Schwefelcyankalium in einem Destillationsapparat bis zu einer Temperatur erhitzt, die zur Sublimation des überschüssig zugesetzten Salmiaks nicht hinreichend wäre. Die Einwirkung beginnt schon bei +100° oder wenig darüber, und die Operation gelingt am besten, wenn sie langsam und bei schwacher Hitze vor sich geht. Es entwickelt sich eine Menge Ammoniakgas, anfangs allein, nachher mit Schwefelkohlenstoff gemengt, dessen Menge so groſs ist, daſs es der Mühe lohnt, ihn aufzusammeln. Zu diesem Endzweck läſst man das Ammoniakgas von künstlich abgekühltem Wasser absorbiren, wobei sich der Schwefelkohlenstoff in Tropfen condensirt, in dem Maaſse, als das

*) In Betreff dieser Namen sagt Liebig, man möge annehmen, sie seien ohne alle Ableitung gemacht. Ein solches Nomenclaturprincip ist in der That den Ableitungen von Farbe oder anderen Eigenschaften, wodurch oft übellautende und lange Namen entstehen, weit vorzuziehen. Nur das wäre bei den obigen Namen zu erinnern, daſs ihre Aehnlichkeit leicht zu Verwechselungen Anlaſs geben kann; denn das Gedächtniſs hat keinen Anhaltspunkt, sondern muſs sich bloſs an einen sinnlosen Ton halten.

Gas absorbirt wird. Aufserdem wird Schwefelammonium gebildet, welches theils im Wasser aufgelöst bleibt, theils, vielleicht mit Schwefelkohlenstoff verbunden, im Halse der Retorte eine Menge von Krystallen bildet. In der Retorte bleibt ein Gemenge von Chlorkalium, überschüssigem Salmiak und einem weifsen oder graulichen Pulver zurück. Dieses befreit man durch Auswaschen mit Wasser von den Salzen; es ist das Melam. Es enthält keinen Schwefel; zufällig kann es etwas beigemengt enthalten, ist aber dann leicht durch Schlämmung davon zu trennen.

Das Melam ist in diesem Zustand ein weifses Pulver, mit einem schwachen Stich ins Grauliche; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber es ist zerstörbar bei einer Temperatur, die um weniges die übersteigt, wobei es sich bildete; dabei entweicht etwas Ammoniak, und es bleibt Melon zurück. Um des letzteren Einmengung zu verhindern, wendet man bei der Destillation einen grofsen Ueberschufs von Salmiak an, und vermeidet eine zu hohe Temperatur, wiewohl es dennoch schwierig bleibt, eine Zersetzung der dem Glase zunächst gelegenen Theile zu verhindern. Vollkommen rein erhält man das Melam, wenn man es in einer mäfsig concentrirten, kochenden Kalilauge auflöst, und, noch ehe alles Melam verschwunden ist, filtrirt und erkalten läfst, wobei sich reines Melam in weifsen, schweren Körnern absetzt, wiewohl der gröfste Theil des aufgelösten dabei zersetzt wird. Dieser Körper ist so indifferent, dafs er sonst keine Verbindungen mit anderen Körpern eingeht; aber um so merkwürdiger ist er durch die neuen Körper, die besonders durch die zersetzende Einwirkung der Alkalien daraus hervorgebracht werden.

Liebig fand ihn folgendermaafsen zusammengesetzt:.

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	30,4249	30,5501	6	30,8116
Stickstoff	65,5475	65,5898	11	65,4160
Wasserstoff	4,0275	3,8601	9	3,7724

Atomgewicht 1488,78. Diese Zusammensetzung erklärt auf eine einfache Weise die Zersetzung vom Schwefelcyan-Ammonium, welches, beiläufig bemerkt, ganz dieselbe Zusammensetzung wie der Harnstoff hat, nur dafs die Sauerstoffatome durch eine gleiche Anzahl von Schwefelatomen ersetzt sind. Aus 4 Atomen Schwefelcyan-Ammonium entstehen 1 Atom Melam, 2 Atome Schwefelkohlenstoff, 2 Doppelatome Schwefel-Ammonium und 1 einfaches Atom Ammoniak.

Löst man Melam in kochender Salpetersäure von 1,413 spec. Gew. auf, so krystallisirt beim Erkalten Cyanursäure heraus; hierbei entstehen aus 1 Atom Melam und 6 Atomen Wasser 5 einfache Atome Ammoniak, die sich mit Salpetersäure verbinden, und 2 Atome Cyanursäure. Auch von anderen Säuren wird es im Kochen aufgelöst, z. B. von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, und wird auch dabei zersetzt, aber nicht auf dieselbe Art wie von Salpetersäure. Wir kommen darauf zurück. Von concentrirter Schwefelsäure wird es noch auf andere Weise verändert.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat gibt es Ammoniak, welches unter Aufblähen entweicht, und es bleibt, wenn die Menge des Melams hinreichend war, cyansaures Kali zurück. Wird das Melam mit einer mäfsig concentrirten Kalilauge gekocht, so wird es allmälig aufgelöst, und ist es ganz verschwunden und die Auflösung noch etwas weiter

verdunstet worden, so ist das Melam in zwei Salzbasen verwandelt, von denen die eine *Melamin*, die andere *Ammelin* genannt worden ist. Die erstere schiefst aus der concentrirten Flüssigkeit in Krystallen an, die andere bleibt, mit Kali verbunden, aufgelöst.

Melamin. *Melamin.* Zur Bereitung dieser Salzbasis wandte Liebig den ausgelaugten Rückstand von der Destillation eines Gemenges von 1 Pfund Schwefelcyankalium und 2 Pfund Salmiak an. Er wurde in einer Kalilauge von 2 Unzen Kalihydrat und 3 bis 4 Pfund Wasser aufgelöst, wozu 3 Tage lang anhaltende Digestion bei Siedhitze erforderlich war. Während des Siedens wird das Melam gelb, die Flüssigkeit sieht wie Milch aus, wird consistenter und mufs mit neuer Kalilauge von gleicher Stärke verdünnt werden. Nachdem die Auflösung vor sich gegangen ist, wird die Flüssigkeit filtrirt und durch Abdampfen so lange concentrirt, bis sich kleine, glänzende Blättchen darin zeigen; alsdann läfst man sie langsam erkalten, wobei das Melamin anschiefst. Die Krystalle werden abgewaschen, wieder in kochendem Wasser gelöst und umkrystallisirt. So erhält man es rein in ziemlich grofsen, farblosen Krystallen von starkem Glasglanz. Sie sind Octaëder mit rhombischer Basis. Sie enthalten kein Wasser, verändern sich nicht in der Luft, sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter löslich in kochendem, aber in Alkohol und Aether ganz unlöslich. Beim gelinden Erhitzen decrepitiren sie zuerst und schmelzen dann zu einem klaren Liquidum, welches krystallinisch erstarrt. — Das Melamin ist nicht flüchtig und verträgt starke Hitze, aber zuletzt wird es zersetzt in Ammoniak, welches entweicht, und einen zurückbleibenden gelben Körper, der in der Glüh-

hitze verfliegt, indem er sich in ein Gemenge von Stickgas und Cyangas verwandelt. Mit concentrirter Salpetersäure gibt es im Kochen Cyanursäure, und mit concentrirter Salzsäure verwandelt es sich in Ammoniak und Ammelin, welche mit der Säure Salze bilden. Das Melamin ist nicht basisch genug, um alkalisch zu reagiren, allein es treibt das Ammoniak in der Wärme aus, und seine concentrirte Auflösung fällt die löslichen Salze von Zink, Eisen, Mangan und Kupfer, jedoch mehrentheils, ähnlich wie das Ammoniak, nur so weit bis sich ein Doppelsalz gebildet hat. Mit Kalium verbindet es sich beim Zusammenschmelzen unter Feuererscheinung; hierbei wird es aber zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und es bleibt Melonkalium zurück. Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, gibt es cyanursaures Kali, oder, wenn das Melamin im Ueberschufs war, zugleich Melonkalium.

Bei der Analyse ergab es sich, dafs das Melamin keinen Sauerstoff enthält. Es hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	28,4606	6	28,7411
Stickstoff	66,6736	12	66,5674
Wasserstoff	4,8657	12	4,6915

Liebig bemerkt, dafs dieses Resultat allerdings einfacher als $C^6 N^{12} H^{12}$ aufgestellt werden könne, z. B. $= C^2 N^4 H^4$, was zugleich ein Cyanamid wäre, wenn anders ein solches anzunehmen ist; aber die Analyse des oxalsauren Melamins und des Doppelsalzes aus salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Melamin haben gezeigt, dafs das Atomgewicht des Melamins 1595,715, d. h. $= C^6 N^{12} H^{12}$ ist.

Eine Basis ohne Sauerstoff ist etwas Ungewöhnliches. Zwar enthält das Ammoniak keinen Sauer-

stoff, allein wir wissen, dafs sich in den, mit den wasserfreien Kalisalzen isomorphen Sauerstoffsalzen ein Atom Wasser zu einem Doppelatom Ammoniak hinzu addirt, und dafs dadurch die Verbindung als ein Salz von Ammoniumoxyd repräsentirt werden kann, gleich wie in den Haloïdsalzen das Metall Ammonium, mit dem Salzbilder verbunden, enthalten ist. Bei der mit dem oxalsauren Melamin angestellten Analyse fand Liebig ebenfalls 1 Atom Wasser, welches man, als zu dem Melamin hinzu addirt und dieses dadurch basisch machend, annehmen kann. Ein solches Wasseratom fehlte in dem salpetersauren Doppelsalz; in diesem dagegen war die Salpetersäure gerade mit dem Silberoxyd gesättigt, so dafs es vollkommen einem der basischen Ammoniaksalze glich, wo sich Ammoniak ohne Wassergehalt zu einem Metallsalz hinzu addirt. Wenn $\overset{+}{M}$ ein Atom Melamin bedeutet, so war das oxalsaure Salz aus $\overset{+}{M}\dddot{\overline{C}} + \dot{\overline{H}}$, und das Doppelsalz aus $\dot{Ag}\overset{\therefore}{\overline{N}} + \overset{+}{M}$ zusammengesetzt. Dieser Gegenstand verdient weiter verfolgt zu werden, um zu sehen, ob das Melamin auch in dieser Hinsicht mit dem Ammoniak übereinstimmt. Folgende Melaminsalze sind untersucht worden.

S c h w e f e l s a u r e s M e l a m i n entsteht, wenn zu einer gesättigten warmen Auflösung von Melamin etwas verdünnte Schwefelsäure gemischt wird. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in feinen Nadeln, die in Wasser sehr schwerlöslich sind. S a l p e t e r s a u r e s M e l a m i n bildet sich auf dieselbe Art. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer Masse langer, biegsamer Nadeln. In der Luft verändert sich dieses Salz nicht. Wird Melamin nur so lange mit concentrirter Salpetersäure gekocht, bis es sich aufgelöst hat, so ist es in einen anderen Körper, das

Ammelid, verwandelt, wovon mehr weiter unten. Wird eine Lösung von salpetersaurem Silber mit einer warmen Lösung von Melamin vermischt, so entsteht ein weiſser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Er kann von Neuem in kochendem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt werden, und ist das eben erwähnte basische Doppelsalz. Phosphorsaures Melamin ist in heiſsem Wasser leicht löslich, beim Erkalten gesteht die Auflösung zu einer aus concentrischen Gruppen von Nadeln verwebten Masse. Oxalsaures Melamin ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, und schieſst daher aus seiner warmen Lösung noch eher als das vorige an. Essigsaures Melamin ist leicht löslich und krystallisirt in breiten, langen, biegsamen, quadratischen Blättern. Bei + 100° verliert es einen Theil seiner Säure. Ameisensaures Melamin ist leicht löslich und krystallisirbar.

Ammelin.

Ammelin ist die andere Salzbasis, die durch Einwirkung von kaustischem Kali auf Melam entsteht. Nachdem aus der concentrirten Kalilösung das Melamin herauskrystallisirt ist, bleibt nur wenig mehr in der Flüssigkeit zurück, die beim ferneren Verdunsten ein nadelförmig krystallisirtes Salz gibt, welches aus Kali und Ammelin besteht. Am besten ist es jedoch, die Kalilösung mit Essig, oder mit kohlensaurem Ammoniak oder Salmiak zu vermischen, wodurch das Kali gesättigt, und das Ammelin als eine weiſse, voluminöse Substanz niedergeschlagen wird, die man gut auswäscht und wieder in Salpetersäure auflöst. Nach dem Verdunsten bis zur Krystallisation schieſst das Salz in groſsen Krystallen an, die von Neuem in mit Säure vermischtem Wasser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak zersetzt werden. — Eine andere Darstellungsweise be-

steht darin, dafs man Melam in Salzsäure auflöst, filtrirt und mit Ammoniak vermischt, wo dann Ammelin niederfällt.

Das Ammelin hat folgende Eigenschaften: Es ist rein weifs, und, mit Ammoniak gefällt, bildet es eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, krystallinische Masse. Beim Erhitzen gibt es ein krystallinisches Sublimat, es entweicht Ammoniak, und es bleibt ein gelber Körper zurück, der sich beim weiteren Erhitzen in Cyangas und Stickgas verwandelt. Es ist in kaustischem Kali und Natron, so wie auch in Säuren löslich, mit welchen letzteren es Salze bildet. Seine basischen Eigenschaften sind schwächer als die des Melamins; wie diesem, fehlt ihm alle alkalische Reaction, es treibt nicht das Ammoniak aus, und beim Wiederauflösen werden seine krystallisirten Salze partiell zerlegt, so dafs die Lösung sauer wird und ein Theil Ammelin sich abscheidet. Defshalb mufs man bei ihrer Wiederauflösung stets Säure zum Wasser setzen. Gleich dem Melamin scheint es in den neutralen Sauerstoffsalzen die Gegenwart von 1 Atom Wasser zu erfordern, und mit den Metallsalzen gibt es basische Doppelsalze, welche das Ammelin mit dem Salz ohne Wasser verbunden enthalten.

Das Ammelin hat folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	28,6317	28,4647	6	28,5532
Stickstoff	55,2617	54,9393	10	55,1102
Wasserstoff	3,9713	3,9701	10	3,8848
Sauerstoff	12,1351	12,6259	2	12,4517

Atomgewicht $=$ 1606,20. Wir können es mit $\overset{+}{A} = C^6 N^{10} H^{10} O^2$ bezeichnen. Man sieht nun ein, *wie das Melam* durch Einwirkung von Kalium zer-

setzt wird. 2 Atome Melam und 2 Atome Wasser geben 1 Atom Melamin und 1 Atom Ammelin. Wenn sich Ammelin durch Kochen mit Salzsäure bildet, so entsteht aus 1 Atom Melam und 2 Atomen Wasser 1 einfaches Atom Ammoniak und 1 Atom Ammelin.

Nur 2 Ammelinsalze sind untersucht worden.

Salpetersaures Ammelin, welches durch Auflösung des Ammelins in verdünnter Salpetersäure und Verdunstung zur Krystallisation erhalten wird. Es krystallisirt in langen, farblosen Prismen mit quadratischer Basis. Selbst im Kochen wird es nicht von überschüssiger Säure zersetzt, auch dann nicht, wenn die Krystalle in concentrirter Salpetersäure aufgelöst und damit gekocht werden. Beim Erhitzen bis zu einem gewissen Grade erweicht das trockne Salz, wird breiig, gibt Salpetersäure, salpetersaures Ammoniak oder dessen Zersetzungsproducte, und hinterläfst zuletzt einen weifsen Körper, der sogleich im Folgenden beschrieben werden soll. Das Salz besteht aus $\overset{+}{A}\overset{\therefore}{N}+\dot{H}$. Salpetersaures Silberoxyd-Ammelin entsteht, wenn zur Auflösung des vorhergehenden Salzes salpetersaures Silberoxyd gemischt wird, wobei sich das Doppelsalz in Gestalt eines weifsen, krystallinischen Niederschlags abscheidet, in welchem das Ammelin die damit verbunden gewesene Säure verloren hat, und welches aus $\dot{A}g\overset{\therefore}{N}+\overset{+}{A}$ besteht.

Wird trocknes Ammelin mit reinem Kalihydrat geschmolzen, so entweichen unter Aufblähen Ammoniak und Wasser, und man erhält ein leicht schmelzbares Salz, welches, wenn das Ammelin in hinreichender Menge vorhanden war, neutrales und ganz reines cyansaures Kali ist. In diesem Falle werden aus 1 Atom Wasser und 1 Atom Amme-

lin 3 Atome Cyansäure und 2 Doppelatome Ammoniak gebildet.

Ammelid. *Ammelid.* Dieser Körper, in dem die basischen Eigenschaften noch nicht ganz verschwunden sind, bildet sich, wenn Ammelin oder Melam in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und diese Lösung mit Alkohol vermischt wird, wodurch das Ammelid niederfällt und ein saures Ammoniaksalz in der Flüssigkeit bleibt. Ich führte zuvor an, dafs derselbe Körper durch Schmelzen des salpetersauren Ammelins und durch Auflösung des Melamins in warmer concentrirter Salpetersäure gebildet werde. In dem Zustand, wie es durch Alkohol gefällt wird, ist das Ammelid sehr ähnlich dem Ammelin; es unterscheidet sich aber darin von demselben, dafs seine beim Erkalten gebildeten krystallisirten Verbindungen mit Säuren sowohl von Wasser als von Alkohol zersetzt werden, unter Abscheidung von Ammelid. Wie das Ammelin wird es beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat in cyansaures Kali und Ammoniak verwandelt. Es hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	27,5985	27,5661	6	28,4444
Stickstoff	47,9431	47,8845	9	49,4102
Wasserstoff	3,5833	3,6396	9	3,5388
Sauerstoff	20,8761	20,9098	3	18,6066

Das hiernach berechnete Atomgewicht = 1612,342. Man findet, dafs die Schwefelsäure bei der Umwandlung des Ammelins in Ammelid 1 Atom Wasser und 1 Atom Ammelin zersetzt, und ein einfaches Atom Ammoniak und 1 Atom Ammelid bildet.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen bekam Liebig noch einige andere Verbindungen, die er im Zusammenhang mit jenen Körpern ebenfalls untersuchte.

Chlorcyan. Man erhält es zu 4 bis 5 Proc. vom Gewicht des angewandten Schwefelcyankaliums bei der oben erwähnten Destillation desselben mit Salmiak. Da die Erklärung, die man von der Bildung der Cyanursäure aus Chlorcyan und Wasser gegeben hatte, einige Unklarheit zu enthalten schien, so glaubte Liebig diese Verbindung von Neuem analysiren zu müssen, wobei es sich ergab, dafs sie aus einer gleichen Atomen-Anzahl Cyan und Chlor besteht, ganz so wie es bereits Serullas gefunden hatte. Ferner fand er, dafs 100 Theile Chlorcyan, als es durch Digestion mit Wasser in einer verschlossenen Flasche in Cyanursäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt wurde, nach dem Abdampfen der Salzsäure 70,69 Theile Cyanursäure geben, worin der ganze Cyangehalt des Chlorcyans enthalten ist. Die Bildung von Cyansäure und Chlorwasserstoffsäure erklärt sich also ganz einfach dadurch, dafs 3 Atome Chlorcyan und 3 Atome Wasser sich zersetzen; mit dem halben Wasserstoffgehalt des Wassers bilden sich 3 Atome Chlorwasserstoffsäure, das Cyan aber bildet mit der andern Hälfte des Wasserstoffs und dem ganzen Sauerstoffgehalt des Wassers 1 Atom Cyanursäure.

Chlorcyan.

Liebig fand, dafs sich das Chlorcyan, in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, erhält, dafs aber seine Auflösung in gewöhnlichem Spiritus sich nach einer Weile erhitzt, von Salzsäure raucht, und glänzende Krystalle von Cyanursäure abzusetzen anfängt. Bei der erwähnten Destillation von Schwefelcyankalium mit Salmiak bekommt man viel Schwefelkohlenstoff, der Chlorcyan aufgelöst enthält. Man kann letzteres abscheiden, wenn man die Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt, und dann bei fortgesetzter Destillation durch den Apparat Chlorgas leitet. Hierdurch wird

der Schwefelkohlenstoff vom Chlor gasförmig weggeführt, während sich das Chlorcyan allein im Retortenhals condensirt. In der Retorte bleibt dann zuletzt ein gelbes, klares Liquidum, welches Cyan enthält, aber von so höchst reizendem Geruch, dafs es von weiteren Untersuchungen abhielt.

Cyanamid.

Cyanamid. Wird Chlorcyan mit Ammoniak übergossen und gelinde damit erwärmt, so verändert es sein Ansehen und verwandelt sich in ein glanzloses Pulver, welches in geringem Grade in kochendem Wasser löslich ist, woraus es beim Erkalten in weifsen Flocken niederfällt. Es entsteht auch ohne Gegenwart von Wasser, wenn man Chlorcyan trocknem Ammoniakgas aussetzt. Unter Wärmeentwickelung bildet sich ein weifses Pulver, aus welchem Wasser den Salmiak auszieht. Für sich erhitzt, gibt dieser Körper ein krystallinisches Sublimat, welches den ganzen Chlorgehalt enthält, und hinterläfst eine gelbe Substanz, die bei höherer Temperatur verfliegt, indem sie sich in Cyangas und Stickgas auflöst. Von heifsem kaustischen Kali wird sie schwierig und unter Entwickelung von Ammoniak aufgelöst. Wird die Lösung mit Essigsäure gesättigt, so schlägt sich ein anderer noch nicht untersuchter Körper nieder. Zufolge einer Analyse, auf die jedoch Liebig keinen grofsen Werth legt, da die Umstände keine vollständige Untersuchung dieses Gegenstandes gestatteten, bestand jene Substanz aus $Cl + 6C + 10N + 8H$. Vereinigt man allen Kohlenstoff mit Stickstoff zu Cyan, so bleiben $2NH^2$ oder 2 Doppelatome von dem Körper zurück, den man als einen Bestandtheil der Amide betrachtet, dem zufolge Liebig jenen Körper *Cyanamid* nennt. Es scheint mir aber noch viel zu früh zu sein, diesen Körper mit einem rationellen Namen

zu

zu belegen. Wir wissen durchaus noch nicht, ob es in der Natur der Salzbilder liegt, sich mit NH^2 verbinden zu können. Allein dieſs auch zugegeben, und angenommen, daſs der fragliche Körper z. B. $3Cy + 2NH^2$ mit 1 Atom Chlor verbunden enthielte, oder was wohl wahrscheinlicher wäre, eine Verbindung von $2CyNH^2 + CyCl$ sei, so müſste doch in dem rationellen Namen die Chlorverbindung ausgedrückt werden.

Ein Kalisalz. Bereits oben erwähnte ich, daſs sich beim Kochen von Melon mit kaustischem Kali bei einer gewissen Concentration ein farbloses Salz in langen Nadeln absetzt; dasselbe Salz bildet sich aus dem gelben Körper, der bei einer gelinden Destillation von Melam, Ammelid, Ammelin und dem eben erwähnten Chlorcyanamid entsteht. Durch wiederholte Krystallisationen kann dieses Salz gereinigt werden. In Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol unlöslich, so daſs es aus ersterem durch letzteren krystallinisch gefällt werden kann. Es reagirt alkalisch, enthält Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen, indem sich Ammoniak entwickelt und reines cyanursaures Kali zurückbleibt. Auch durch die Einwirkung freier Säuren auf die Auflösung dieses Salzes entsteht Cyanursäure und Ammoniak. Ob dieses Salz ein Gemenge von cyanursaurem Kali mit einem andern Salz ist, oder ob es eine Verbindung von Kali mit einem electronegativen Körper enthält, der sich, sobald er frei wird, oder seine Verbindungen erhitzt werden, unter Mitwirkung des Wassers in Cyanursäure und Ammoniak verwandelt, läſst die Untersuchung unentschieden.

Ein Kalisalz.

Karmarsch *) hat über die Festigkeit mehrerer

Metalle.

*) Pharm. Centralbl. 1834. p. 337.

Ihre Festigkeit.

zu Drath ausgezogener Metalle Untersuchungen angestellt. Die Enden der Dräthe waren oben um einen horizontalen Cylinder von Eisen, und unten um einen Ring gewunden, in dem eine Schale hing, auf welche die Gewichte gelegt wurden. Die Länge des gespannten Stückes war 16 Zoll. Die allgemeinen Resultate sind folgende: Ein Drath, der gezogen wird, ohne zwischendurch geglüht zu werden, nimmt mit dem Ausziehen an relativer Festigkeit zu. Der nach dem Ausziehen geglühte Drath hat sehr an relativer Festigkeit verloren, doch beruht diefs nicht blofs auf dem letzten Glühen allein, sondern auch darauf, um wie viel Mal der Drath bei dem allmäligen Ausziehen ausgeglüht wurde. Platin verliert am wenigsten, ungefähr 0,2; feines Gold von 0,16 bis 0,43; Stahl von 0,29 bis 0,44; weiches Eisen von 0,44 bis 0,6; Kupfer von 0,4 bis 0,56; feines Silber von 0,44 bis 0,49; 12löthiges von 0,37 bis 0,44; Messing von 0,32 bis 0,47; Argentan (Packfong) von 0,29 bis 0,36. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der Eigenschaft der Metalle, von der Faserigkeit zur Krystallisation überzugehen, daher ist sie beim Platin am geringsten, und beim Silber und weichen Eisen am bestimmtesten und gröfsten, weil das erstere wenig, die letzteren aber beim Glühen ganz bestimmt krystallinisch werden. Was die Schmiede beim Schweifsen des Eisens verbrannt nennen, besteht darin, dafs das Eisen in der Nähe der geschweifsten Stelle so lange erhitzt wurde, dafs es krystallinische Textur angenommen hat.

Wird ein geglühter Drath von bekannter Festigkeit hart gezogen, so gewinnt er dadurch von Neuem an relativer Festigkeit, die er durch neues Glühen wieder verliert, jedoch nicht in demselben

Grade wie vorher; das Ausziehen gibt also mehr Festigkeit, als das Glühen nachher wieder wegnimmt. In Betreff einzelner Metalle möge noch Folgendes hinzugefügt werden:

Argentan übertrifft das Messing an Festigkeit, auch ist bei ihm die Steigerung, die durch das Hartziehen gewonnen wird, gröfser als bei Messing, selbst gröfser als bei einigen Eisensorten.

Blei verträgt eine sehr bedeutende Streckung, ehe der Drath abreifst. Ein Drath von $16\frac{1}{8}$ Zoll Länge und $\frac{61}{1000}$ Zoll Durchmesser verlängerte sich bis zu $81\frac{1}{2}$ Zoll, ehe er rifs, d. h. fast genau um das 5fache. So weich ist nur das vollkommen reine Blei. Ein Gehalt von anderen Metallen vermehrt seine Festigkeit. $\frac{1}{16}$ Antimon vermehrt sie bedeutend, macht aber darin eine Ausnahme von der Regel, dafs sich die relative Festigkeit bei dem Ausziehen zu feinerem Drath vermindert.

Eisen gewinnt so viel durch successives Hartziehen, dafs bei Verminderung des Durchmessers von 42 zu 20 die relative Festigkeit von 81458 auf 161886 stieg. Drath von Stahl ist 7 Procent stärker als der beste Eisendrath, bricht aber beim geringsten Biegen.

Kupfer zeigte die Eigenschaft, dafs sich die relative Festigkeit des geglühten Draths innerhalb der Grenze, in der er versucht wurde, nämlich von einem Durchmesser von 0,0578 bis zu einem von 0,0168 Pariser Zoll, nicht verändert wurde. Dagegen nahm sie bei dem ungeglühten Drath mit dem feineren Ausziehen zu, und der Zuwachs wurde beim Glühen wieder ganz weggenommen.

Messing streckt sich sehr, ehe es reifst. Geglühter Messingdrath und geglühter Eisendrath haben ungefähr dieselbe Festigkeit, aber der hartgezogene

Messingdrath gewinnt weniger durch das Ausziehen und ist schwächer als hartgezogener Eisendrath.

Versuche über die Verlängerung von Eisendräthen.

Vicat *) hat Versuche angestellt über die Verlängerung von geglühtem Eisendrath durch die anhaltende Wirkung eines Gewichts, welches denselben nicht zu zerreifsen vermag. Das Resultat dieser Versuche ist: 1) Dafs geglühter Eisendrath, belastet mit $\frac{1}{4}$ des Gewichts, das er eben tragen kann ohne zu zerreifsen, und geschützt vor jeder Art zitternder Bewegung, sich nicht verlängert. 2) Dafs derselbe Drath, mit $\frac{1}{3}$ dieses Gewichts belastet, sich allmälig in einem gleichförmigen Grade verlängert, was in 33 Monaten $2\frac{3}{4}$ Tausendtheile seiner Länge betrug. Hierin ist nicht mit einbegriffen die Verlängerung, die er im ersten Augenblick der Spannung erleidet und die sogleich aufhört. Derselbe Drath, mit der Hälfte dieses Gewichts gespannt, verlängert sich in derselben Zeit mit 4,09 Tausendtheile, und mit $\frac{3}{4}$ dieses Gewichts um 6,13 Tausendtheile. Eigens angestellte Versuche haben gezeigt, dafs der thermometrische Ausdehnungs-Coëfficient gleich ist für freie und für in verschiedenen Graden der Spannung befindliche Dräthe. Die Anwendung des Resultats dieser Versuche auf Hängebrücken, die von Eisendrathketten getragen werden, fällt in die Augen; sind die Ketten mit mehr als $\frac{1}{4}$ ihrer Tragkraft belastet, so verlängern sie sich, besonders bei den zitternden Bewegungen der Brücke, von Jahr zu Jahr, die Brücke senkt sich und stürzt zuletzt ein. Das Resultat dieser Versuche enthält auch eine Erklärung des allmäligen Steigens luftleerer Thermometer im Verlaufe von Monaten und Jahren, in Folge des Luftdrucks auf die nicht ab-

*) Poggend. Annal. XXXI. 109.

solut sphärische Kugel, deren Form dadurch nach und nach verändert wird.

Oxydation der Metalle in der Luft.

v. Bonsdorff *) gibt als Resultat seiner Versuche über die Oxydirbarkeit der Metalle in der Luft Folgendes an: 1) Bei gewöhnlichen Lufttemperaturen oxydirt sich kein Metall, selbst nicht Kalium, in vollkommen trockner Luft. 2) Eine Suboxydirung von Arsenik, Zink und Blei findet in feuchter Luft durch Mitwirkung des Wassergases statt, jedoch ohne Zersetzung des letzteren. In einer Luft, die im Maximum von Feuchtigkeit erhalten wird, geht diese Oxydation rasch vor sich. Bei + 30° bis 40° verwandelt sich gepulvertes Arsenikmetall in wenigen Stunden zu Suboxyd, wenn die Luft zugleich im Maximum von Feuchtigkeit ist. 3) Kupfer, Wismuth, Zinn, Kadmium, Nickel, selbst Mangan (?) und Eisen oxydiren sich nicht in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft, sondern behalten Metallglanz. 4) In Berührung mit Luft und Wasser in condensirter Form, verwandelt sich Arsenik zu arseniger Säure, Blei (?), Zink und Eisen zu Oxydhydraten. 5) Metallisches Blei ist unveränderlich in absolut reinem Wasser, wenn es luftfrei ist, es oxydirt sich aber fast augenblicklich, wenn das Wasser Luft enthält. Dagegen ist es unveränderlich in lufthaltigem Wasser, welches auch nur die geringsten Mengen von Säuren, Alkalien oder Salzen enthält.

Versuche über Blei, die zu ganz ähnlichen Resultaten leiten, übrigens aber schon längst vorher von mehreren Chemikern, namentlich von Scheele und Guyton de Morveau, beobachtet wurden,

---

*) Poggend. Annal. XXXII. 573.

sind von Yorke*) bekannt gemacht worden. Läſst man, nach demselben, Blei längere Zeit, z. B. Monate lang, mit Wasser zusammen an offener Luft stehen, so bilden sich zwei feste Producte, die beide krystallinisch sind. Das eine ist sehr leicht und besteht aus gleichen Atomen von Bleioxydhydrat und kohlensaurem Bleioxyd, das andere schwerere ist nur Bleioxyd in graulichen, blättrigen oder octaëdrischen Krystallen.

Alkali bildende Metalle. Krystalle von Kalium.

Pleischl**) hat gezeigt, daſs wenn man die frisch geschnittene metallische Fläche einer gröſseren Kaliumkugel während des Anlaufens betrachtet, man sieht, wie sich, nachdem die Farbe in Bleigrau übergegangen ist, ein Moirée von verwebten Krystallzeichnungen bildet, deren Winkel alle rechte sind. Auch beobachtete er auf einem Stück destillirten Kaliums, bei der Betrachtung mit dem Microscop, deutliche kleine Würfel, dem zufolge also das Kalium die gewöhnliche, zum regulären System gehörende Krystallform der basischen Metalle hat.

Natrium-Amalgam.

Böttger***) hat gezeigt, daſs sich das Natrium-Amalgam besonders gut zur Darstellung der Quecksilber-Verbindungen anderer, schwer amalgamirbarer Metalle eignet. Er bereitet dieses Amalgam auf die Weise, daſs er 1 Gewichtstheil Natrium und 100 Gewichtstheile Quecksilber unter Steinöl gelinde erhitzt und bewegt, bis sie sich vereinigt haben. Bei der Bereitung etwas gröſserer Mengen wurden die beiden Metalle in einem mit einem hölzernen Deckel versehenen trocknen Serpentinmörser zusammen gerieben. Als die dabei statt

---

*) L. and E. Phil. Mag. V. 81.

**) Baumgartner's Zeitschrift, III. 1.

***) Journ. für pract. Chemie. I. 302.

findenden mit Zischen begleiteten partiellen Feuererscheinungen aufhörten, wurde das Amalgam, wovon ein Theil fest, ein anderer gröfserer Theil flüssig war, in Petroleum gegossen und dieses erhitzt, bis das Ganze zu einem homogenen Gemische zusammengeflossen war. Bei +21° ist es noch etwas dickflüssig, aber bei wenigen Graden darüber ist es vollkommen flüssig. Nach Böttger's Angabe eignet es sich besser zur Bildung des Ammonium-Amalgams, als das Kalium-Amalgam, und ersteres kann mehrere Wochen lang unter Steinöl aufbewahrt werden.

Barium-Amalgam.

Läfst man jenes Amalgam 6 bis 10 Minuten lang unter Umrühren in einer gesättigten Lösung von Chlorbarium, so entsteht zwar etwas Gasentwickelung, aber der gröfste Theil des Natriums wird gegen Barium ausgetauscht, welches mit dem Quecksilber eine krystallisirte Verbindung bildet, die in Gestalt sandiger Punkte so die ganze Masse erfüllt, dafs sie fest zu sein scheint. Ihr Volumen soll sich dabei um 50 Procent vermehren (was wohl nur scheinbar ist). Man trocknet sie rasch und sehr gut auf Löschpapier und bringt sie unter Steinöl. Dieses Amalgam verhält sich folgendermaafsen: In der Luft bekleidet es sich nach und nach mit schneeweifsem kohlensauren Baryt. In reinem Wasser bildet es unter Wasserstoffgas-Entwickelung Barytwasser, in Salmiak-Auflösung Ammonium-Amalgam, und in einer gesättigten Lösung von Kupfervitriol auf einem flachen Gefäfse, z. B. einem Uhrglas, geräth das Amalgam in Rotation, indem sich die darüber stehende Flüssigkeit durch schwefelsauren Baryt trübt, der gleichsam aus dem Innern der Kugel ausgeworfen wird und die Farbe wechselt, indem er bald mit Kupferoxydul, bald mit Kupferoxyd vermengt

wird; zuletzt umgibt sich die Kugel mit einer wachsenden, moosähnlichen Masse. Während all diefs vorgeht, was $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde lang dauern kann, sieht man auf zwei entgegengesetzten Seiten in der Flüssigkeit zwei regelmäfsige Wirbel in entgegengesetzter Richtung gehen.

Strontium-Amalgam. Auf analoge Weise kann das Strontium-Amalgam dargestellt werden, welches aber weit oxydirbarer ist, so dafs es schon nach 3 Minuten herausgenommen werden mufs. Es ist dickflüssiger als das Natrium-Amalgam, entwickelt heftig Wasserstoffgas, und wird unter Wasser in wenigen Minuten, in der Luft in wenigen Stunden zerstört. Selbst unter Petroleum ist es unsicher aufzubewahren. Amalgame von Kalium, Magnesium und Aluminium waren auf diese Weise nicht zu erhalten. Nach Klauer *) soll das Natrium-Amalgam, in eine, in einen Alaunkrystall gemachte Vertiefung gelegt, in rotirende Bewegung gerathen, und sich in ein Aluminium-Amalgam von derselben Consistenz wie das Natrium-Amalgam verwandeln.

Lithion, Bereitung. Jofs **) gibt einige Vorschriften zur Bereitung des Lithions aus Lepidolith, einem in den Oesterreichischen Staaten vorkommenden und leicht in Menge anzuschaffenden Mineral, das auch schon früher dazu angewendet worden ist. Die hier mitgetheilten Angaben betreffen mehr die Bereitung im Grofsen und die dabei anwendbaren Gefäfse, als den chemischen Procefs. Er zersetzt den Lepidolith, in Quantitäten von 25 Pfund, mit einer etwas verdünnten Schwefelsäure in Schalen von Steingut, in denen die Masse zur Trockne abgeraucht wird;

*) Annal. der Pharm. X. 90.

**) Journ. für pract. Chemie, I. 139.

dieselbe wird dann mit Wasser ausgezogen, die Thonerde mit Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit in Steingutschalen abgedampft, das schwefelsaure Ammoniak durch Erhitzen verjagt, und die Masse in Glasgefäfsen geschmolzen. Sie besteht nun aus schwefelsaurem Kali und Lithion; sie wird in Wasser aufgelöst und durch Bleizucker zersetzt, das essigsaure Salz eingekocht und dann in einem Tiegel von Kupfer geglüht. Das kohlensaure Kali wird mit kaltem Wasser aufgelöst, und das kohlensaure Lithion dann mit kochendem ausgezogen; es ist durchaus frei von Kupfer.

Schwefelaluminium, Ultramarin.

Bekanntlich enthält der Ultramarin, nach C. G. Gmelin's Entdeckung, als wesentliche Bestandtheile Schwefelaluminium und Schwefelnatrium, ohne dafs wir jedoch bestimmt die Verbindungsweise kennen. Auf den Grund dieser Vorstellung von seiner Zusammensetzung hat man mehrere Bereitungsarten angegeben (Jahresb. 1830, p. 90.), und nach einem geheim gehaltenen Verfahren wird er auch von grofser Schönheit dargestellt. Nach folgender von Robiquet *) gegebenen Vorschrift soll man ein recht gutes Präparat erhalten: 1 Theil Kaolin (Porzellanthon), $1\frac{1}{2}$ Theil trocknes, reines kohlensaures Natron und $1\frac{1}{2}$ Theil Schwefel werden innig mit einander vermischt und in einer beschlagenen Retorte von Steingut vorsichtig bis zum Aufhören aller Gasentwickelung erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen. Die Masse ist grün, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und wird dabei blau. Das überschüssige Schwefelnatrium wird mit Wasser vollständig ausgelaugt; auf dem Filtrum bleibt eine schöne lasurblaue Farbe, die noch etwas Schwefel mecha-

*) Annal. der Pharm. X. 91.

nisch eingemengt enthält, der sich durch Erhitzen leicht abrauchen läfst.

Zusammensetzung der Thonerde.

Mather*) hat die Zusammensetzung der Thonerde von Neuem zu bestimmen gesucht. Diefs geschah auf die Art, dafs er ein bestimmtes Gewicht wasserfreien Chloraluminiums in Wasser löste und mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Das Chloraluminium fand er auf diese Art zusammengesetzt aus 78,4538 Chlor und 21,5462 Aluminium, was etwas, jedoch nicht bedeutend, von der durch frühere Analysen gefundenen Zusammensetzung = 79,504 Chlor und 20,496 Aluminium abweicht. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Silber mit Salzsäure gefällt; nach dem Eindampfen und Glühen wurden 44,35 Procent statt 38,46 vom Gewicht des Chlorids an Thonerde erhalten. Hieraus schliefst er, dafs die Thonerde aus 46,7 Aluminium und 53,3 Sauerstoff bestehe, und dafs bei der von mir ausgeführten Analyse dieser Erde die Worte verschrieben und verwechselt worden seien, indem ich 53,3 Aluminium und 46,7 Sauerstoff gefunden hätte. Mather hat dabei nicht gemerkt, dafs wenn die Zusammensetzung des Chloraluminiums einmal bestimmt ist, die der Thonerde daraus berechnet werden kann, und dafs wenn Versuch und Rechnung nicht übereinstimmen, die Versuche fehlerhaft sind. Also angenommen, seine Analyse vom Chloraluminium wäre vollkommen richtig, was sie wohl schwerlich sein kann, da dieses Salz so grofse Anziehung zum Wasser äufsert, dafs es nicht, ohne Wasser anzuziehen, aus einem Gefäfs in das andere zu bringen ist, so hätten 78,433 Chlor 17,723 Sauerstoff entsprochen, was 39,269 Proc. Thonerde hätte geben müssen. —

*) Silliman's Amer. Journ. of Science, XXVII. 241.

Es ist also klar, daſs das, was er als Thonerde wog, noch etwas Anderes enthielt.

Electronegative Metalle. Selen, Gewinnung.

Brunner *) hat die Darstellung des Selens aus selenhaltigem Schwefel, namentlich aus dem in den Schwefelsäurefabriken vorkommenden Selenschlamm, beschrieben. Man destillirt den getrockneten Schlamm, wobei fremde Einmengungen, die jedoch auch etwas Selenmetalle enthalten, zurückbleiben. Das Destillat wird in einer concentrirten, kochendheiſsen Lösung von Kalihydrat bis fast zur Sättigung aufgelöst, so daſs beim Verdünnen keine Trübung entsteht, in welchem Falle noch mehr Kali zuzusetzen ist. Darauf wird die Auflösung mit dem 4 bis 6 fachen Volumen Wassers verdünnt, erforderlichen Falls filtrirt, und in einem flachen Gefäſs hingestellt. Nach einigen Tagen, oder bei gröſseren Mengen nach 8 bis 10 Tagen, sieht man auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine graphitähnliche Vegetation entstehen, die bald zu Schuppen zusammengeht und bei gelindem Schütteln zu Boden fällt. Wenn diese Bildung aufhört, gieſst man die Flüssigkeit ab und wäscht die Blättchen aus, die fast ganz reines Selen sind. Läſst man die Flüssigkeit noch einige längere Zeit stehen, so fällt ein rothgelber, noch etwas selenhaltiger Schwefel, darauf reiner, und zuletzt wieder ein etwas graulicher, selenhaltiger Schwefel nieder. Der Selengehalt darin ist sehr gering, jedenfalls kann man aber diese selenhaltigen Niederschläge einer neuen Operation unterwerfen. Aus Luckawitzer Selenschlamm bekam Brunner 10 bis 12 Procent Selen, und im Allgemeinen fand er, daſs diese einfache, wenig kostspielige Reinigungsmethode mit Sicherheit 90½ Pro-

*) Poggend. Annal. XXXI. 19.

cent von dem Selen ausbrachte, welches durch eine rigurösе, langsame und theure Methode abgeschieden werden könne. Ich habe keinen Grund zu glauben, daſs der Verlust so groſs sei, aber es ist leicht möglich, daſs man vermittelst der rigurösen Methode mehr Selen bekommt, als vorhanden ist, dadurch daſs man Selenmetalle eingemengt erhält. Löst man das nach dieser Methode gereinigte Selen von Neuem in Kalilauge auf und läſst es an der Luft sich wieder abscheiden, so bekommt man nach Brunner's Versuchen 95½ Proc. Das übrige kann nach dem Sättigen mit einer Säure durch schwefligsaures Ammoniak abgeschieden werden. Es ist als selenigsaures Salz in der Flüssigkeit enthalten.

Chromoxyd, krystallisirtes.

Wöhler*) hat eine Methode gefunden, das Chromoxyd krystallisirt zu erhalten. Sie besteht darin, daſs man das sogenannte Chromsuperchlorid, d. h. die Verbindung von Chromsuperchlorid mit Chromsäure (Jahresb. 1835, p. 135.), in Dampfform einer schwachen Glühhitze aussetzt, wobei es in krystallisirtes Chromoxyd verwandelt wird, indem das Chlor und der halbe Sauerstoffgehalt der Chromsäure gasförmig abgeschieden werden und weggehen. Die schönsten Krystalle erhält man auf folgende Weise: In eine Retorte füllt man eine oder einige Unzen Superchlorid, und führt den Hals derselben, nur wenig geneigt und ohne zu berühren, in ein Stück einer weiten Porzellan- oder thönernen Röhre; diese bringt man nun zum starken Glühen, und wenn sie glüht, versetzt man das Superchlorid in der Retorte in gelindes Kochen, und fährt damit gleichförmig fort, bis es ganz abdestillirt ist. Indem sein Gas durch den heiſsen Retortenhals geht, wird es

*) Poggend. Annal. XXXIII. 341.

zersetzt, und nach der Operation findet man diesen mit der brillantesten Krystallisation ausgekleidet, die sich in ganzen Krusten leicht von dem Glase ablösen läſst. Die Krystalle sind nicht grün, sondern schwarz und vollkommen metallglänzend, geben aber grünes Pulver. Ihre Härte ist auſserordentlich und scheint mit der des Korunds ganz überein zu kommen; sie ritzen in Bergkrystall, in Topas, in Hyacinth, und Glas wird davon, wie von Diamant, ordentlich geschnitten. Ihr specifisches Gewicht ist 5,21. In der Form sind sie, wie zu vermuthen war, mit dem Eisenoxyd und der Thonerde (Eisenglanz und Korund) isomorph, sie zeigen aber eine Menge secundärer Eigenthümlichkeiten, die von G. Rose näher studirt und beschrieben worden sind *).

Von Ullgren ist mir privatim folgende Bereitungsmethode von krystallisirtem Chromoxyd mitgetheilt worden: Man schmilzt saures chromsaures Kali bei einer noch nicht zum Glühen gehenden Temperatur, und wirft entweder Oel oder Salmiak darauf, jedoch weniger als zur vollständigen Zersetzung des Salzes erforderlich ist, weil sonst die Masse erstarren würde. Alsdann wird sie bis zum Weiſsglühen erhitzt und, von heiſsem Sand umgeben, langsam erkalten gelassen. Nach dem Auslaugen des Salzes bleibt ein grünes Chromoxyd zurück, welches in allen Sprüngen oder Blasenräumen mit glänzenden, grünen, sehr kleinen Krystallen besetzt

*) Poggend. Annal. XXXIII. 344. — Aehnliche Versuche sind von Persoz angestellt worden (L'Institut 1834, p. 51. 143.); dieser aber hielt die schwarzen Krystalle für metallisches Chrom, und erklärt, unter dieser Voraussetzung, daſs die Reduction des Chlorids beim Erhitzen in Ammoniakgas nur eine solche Zersetzung sei, an der das Ammoniak keinen Theil habe.

ist, die rhomboëdrisch zu sein scheinen. Wird das saure Salz vor dem Erhitzen mit Oel gemengt, so wird das Oxyd nicht krystallinisch *).

Chromsuperchlorid, dessen Bereitung.

In der obigen Abhandlung gibt Wöhler als die beste Bereitungsweise des Chromsuperchlorids folgende an: Man schmilzt in einem gewöhnlichen Tiegel 10 Theile Kochsalz mit 16,9 Theilen neutralem chromsauren Kali zusammen, gieſst die Masse aus und zerschlägt sie in gröſsere Stücke, die man in eine geräumige Tubulat-Retorte füllt. Auf diese Masse gieſst man 30 Theile ganz concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure. Ohne Anwendung von äuſserer Wärme destillirt nun das Superchlorid in wenigen Minuten über und sammelt sich in der mit kaltem Wasser abzukühlenden Vorlage an. Es ist nicht der Mühe werth, die Retorte nachher noch zu erhitzen. Diese Operation geht so leicht und so rasch vor sich, daſs sie sich sehr wohl zu einem Vorlesungs-Versuch eignet.

Angeblich neues Schwefelantimon und Antimonoxyd.

Faraday **) gibt an, daſs man ein neues, im geschmolzenen Zustand vom gewöhnlichen sich unterscheidendes Schwefelantimon erhalte, wenn man Schwefelantimon mit noch mehr Antimon zusammenschmilzt. Zufolge einiger oberflächlichen Versuche soll dieses Schwefelantimon aus Sb S, oder einem Atom von jedem Element bestehen. Wird es in Salzsäure aufgelöst, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, es scheidet sich zwar etwas Antimon ab, allein in der Auflösung hat sich eine neue Chlorverbindung aufgelöst, die durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali ein neues Oxyd gibt $= \dot{S}b$, dessen Einmengung

---

*) Eine ähnliche Beobachtung s. Poggend. Annal. XXI. 360. Note. W.

**) Poggend. Annal. XXXIII. 314.

in dem gewöhnlichen Oxyd die Ursache der verschiedenen Angaben über seine Zusammensetzung, und die Ursache des Umstandes sei, daſs geschmolzenes Antimonoxyd durch die Entladung der electrischen Säule bloſs bis zu einem gewissen Grade zersetzt werde, und dann unverändert bleibe, wenn jenes neue Oxyd reducirt sei (vergl. p. 37). Faraday, der von der Richtigkeit dieser Angaben überzeugt zu sein scheint, fügt jedoch hinzu, daſs er die Zusammensetzung dieses Oxyds nicht durch die Analyse bestätigt habe, indem er sonst den Gang der Haupt-Untersuchung unterbrochen haben würde.

Diese, sowohl an und für sich, als auch hinsichtlich ihres Einflusses bei Faraday's electrisch-chemischen Ansichten, wichtigen Angaben schienen mir einer näheren Prüfung werth zu sein. Ich habe daher Faraday's Versuche über diese drei neuen Verbindungen des Antimons mit Schwefel, Chlor und Sauerstoff wiederholt, und habe gefunden, daſs, wenn dergleichen auch wirklich existiren, sie sich keinesweges auf dem von Faraday angegebenen Wege hervorbringen lassen, daſs sie also noch ganz unentdeckt sind. Folgendes ist das Wesentliche meiner Versuche. Ich vermischte sehr innig und vollständig Schwefelantimon und metallisches Antimon in der Proportion mit einander, daſs durch Zusammenschmelzung die Verbindung $Sb + S$ entstehen konnte. Das Gemenge wurde in einer, dicht darüber zur haarfeinen Spitze ausgezogenen Glasröhre erhitzt, und, nachdem die meiste Luft weggegangen war, die Spitze zugeschmolzen. Die Röhre stand, mit Sand umgeben, in einer Kapelle, die bis zum vollen Rothglühen erhitzt und nachher äuſserst langsam erkalten gelassen wurde. Als die Masse herausgenommen wurde, befand sich auf dem Boden ein Regu-

lus, der 63 Procent vom zugesetzten Antimon wog, nachdem er durch Kochen mit etwas Salzsäure von noch anhängendem Schwefelantimon befreit worden war. Er hatte ganz das Ansehn von reinem Antimon. Zu Pulver gerieben und mit Salzsäure gekocht, gab er jedoch noch ein wenig Schwefelwasserstoffgas, und es löste sich etwas Antimon auf. Das ausgekochte Pulver hatte auf diese Weise $6\frac{1}{4}$ Procent verloren. Aus dem Angeführten ist es klar, daſs das erhaltene Schwefelantimon, wiewohl es mehr Antimon als zuvor enthielt, nicht die von Faraday vermuthete Verbindung war. Allein im Bruch hatte es auch nicht das Ansehn von reinem Schwefelantimon. Zu oberst hatte es dieselbe strahlige Krystallisation wie gewöhnliches Schwefelantimon, und einige gröſsere Strahlen reichten sogar bis auf die Oberfläche des Regulus, wo sie von einer undeutlicher krystallinischen Masse von hellerer Farbe umgeben waren. Die oberste und die unterste dieser so gebildeten Antimonschichten wurde jede für sich analysirt, auf die Weise, daſs das ganze gewogene Stück in Salzsäure gelegt und im Wasserbad damit digerirt wurde. Die Auflösung ging rasch vor sich. Von dem unteren Stück fielen allmälig Krystalle ab, auf welche die Säure nicht wirkte. Dasselbe geschah zwar auch bei dem oberen Stück, die Krystalle waren aber kleiner und ihre Menge geringer. Das Ungelöste, gut ausgekocht und ausgewaschen, betrug von der unteren Schicht 15, von der oberen 10 Procent. Es war reines, metallisches Antimon, krystallisirt in federförmigen Krystallen; es geht daraus das interessante Verhältniſs hervor, daſs das Schwefelantimon bei höherer Temperatur $13\frac{1}{4}$ Procent metallisches Antimon auflösen kann, welches bei gehörig langsamer Abkühlung aus dem noch flüs-

flüssigen Schwefelantimon grofsentheils herauskrystallisirt, ehe diese zuletzt selbst krystallisirt. Bei rascher Abkühlung erstarrt die ganze Auflösung, und die Masse hat dann im Bruch ein gleichartiges Ansehen.

Aus dem Angeführten ist es ganz klar, dafs die Salzsäure nichts Anderes als gewöhnliches Antimonchlorid aufgenommen hat; indessen habe ich doch sein Verhalten bis in's Einzelne näher untersucht, woraus sich denn ergab, dafs auf diese Weise keine andere Oxydationsstufe als die bereits bekannte, weder durch Alkali noch durch Wasser, aus der Lösung abgeschieden werden kann. Der von Faraday angegebene Versuch, dafs geschmolzenes Antimonoxyd von der electrischen Säule zersetzt wird, zeigt also mehr als deutlich, dafs der von ihm aufgestellte Satz, dafs dasselbe Quantum Electricität stets gleiche chemische Aequivalente abscheide, nur dann gelten könne, wenn die Vergleichung zwischen Verbindungen von proportionalen Verbindungsgraden geschieht. — In Betreff der Ursache, warum sich die Zersetzung des Antimonoxyds vermindert und nachher aufhört, so hat Faraday dabei übersehen, dafs durch die Electricität das Oxyd zersetzt wird in Metall auf dem — Leiter und in antimonige Säure auf dem + Leiter, welcher letztere bald von einem starren Körper umgeben wird, der die fernere Einwirkung der Electricität unterbricht.

Electropositive Metalle. Iridium, seine Gewinnung aus dem Platinrückstand.

Wöhler *) hat folgende Methode zur Ausziehung des Iridiums und Osmiums aus dem bei der Auflösung des Platinerzes in Königswasser ungelöst bleibenden Rückstand angegeben. Da dieser Rückstand viel Iridium und etwas Osmium in dem Zu-

*) Poggend. Annal. XXXI. 161.

stand enthält, daſs diese Metalle mit Vortheil abgeschieden werden können, und man auch von dem Iridium technische Anwendungen zu machen anfängt, so verdient diese Angabe um so mehr Aufmerksamkeit, als dieser Rückstand gegenwärtig an den Orten, wo man Platinerz zur Verarbeitung im Groſsen auflöst, in Menge gesammelt wird. Er enthält diese Metalle in Vermengung mit Titan- oder Chromeisen, kleinen Hyacinthen etc., wovon das Eisenerz den gröſsten Theil ausmacht. Wöhler mengt diesen Rückstand mit dem gleichen Gewicht trocknen Kochsalzes, erhitzt das Gemenge zur Austreibung aller Feuchtigkeit, füllt es dann in eine Röhre von Glas oder Porzellan, bringt diese zwischen Kohlen zum gelinden Glühen, und leitet während dessen Chlorgas hindurch. An das andere Ende der Röhre hat man einen kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Ballon angefügt, welcher zur Aufnahme der sich bildenden Osmiumsäure dient; die Ableitungsröhre wird in ein Gefäſs mit verdünntem Ammoniak geführt. Anfangs wird das Gas von der Masse in der Röhre vollständig absorbirt; erst später gelangt es bis in das Ammoniak; alsdann wird die Operation unterbrochen. Die Masse in der Röhre wird in Wasser aufgelöst, der ungelöst bleibende Rückstand ausgewaschen, getrocknet, wieder mit seinem halben Gewicht Kochsalzes gemengt und von Neuem derselben Operation unterworfen. Die Auflösung in Wasser enthält Chloriridiumnatrium und Chlorosmiumnatrium; von letzterem wird ein Theil bei der Auflösung zersetzt, unter Bildung von Osmiumsäure, deren Geruch die Flüssigkeit annimmt. Diese Osmiumsäure scheidet man dadurch ab, daſs man die Flüssigkeit in einer Retorte bis etwa zur Hälfte abdestillirt. Die braune Salzauflösung wird

mit kohlensaurem Natron versetzt und zur Trockne verdunstet. Die schwarze Masse wird alsdann in einem hessischen Tiegel schwach geglüht und nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, welches Kochsalz und kohlensaures Natron auflöst und eine Verbindung von Iridiumsesquioxyd mit Natron ungelöst läfst. Durch Behandlung mit Salzsäure wird das Natron und ein Eisengehalt ausgezogen. Das ausgewaschene Oxyd kann nachher nach der einen oder der anderen der bekannten Methoden reducirt werden. Wöhler fand in dem von ihm behandelten Rückstand, der von amerikanischem Platinerz herstammte, weder Palladium noch Rhodium; aber in einer Portion fand er Gold, welches, wie er glaubt, vielleicht von einer in Königswasser unlöslichen Legirung wahrscheinlich mit Iridium oder Osmium herrühren könnte. Auch enthielt dieser Rückstand Chlorsilber. Bei einmaliger Behandlung mit Kochsalz und Chlor lieferte er 25 bis 30 Procent seines Gewichts Iridium; bei einer zweiten und dritten Behandlung gab er noch 6 bis 12 Procent. Das in gröfseren Blättchen und Körnern in diesem Rückstand vorkommende Osmium-Iridium wird bei dieser Operation nur oberflächlich angegriffen, weshalb man diese Körner vorher oder nachher auslesen kann *).

*) Ich habe später gefunden, dafs das so gewonnene Iridium noch Platin enthält, welches sich mit Königswasser ausziehen läfst. In einem aus St. Petersburg kommenden Platinrückstand fand ich Platin und Gold, die sich beide schon vor der Behandlung mit Chlor und Kochsalz durch blofses Kochen mit schwachem Königswasser ausziehen liefsen. Auch fand ich in diesem Rückstand einige blafsgelbe Metallkörner, die silberhaltiges Gold waren. Die Eisenerzkörner bestanden aus Chromeisen. W.

Von Berthier *) ist eine andere Methode vorgeschlagen worden, die hauptsächlich die Scheidung der metallischen Mineralien von den oxydirten bezweckt. Man schmilzt 1 Theil Rückstand mit 10 Theilen Bleiglätte und 0,05 Kohle zusammen. Dabei wird das Eisenerz mit der Glätte verglast, unter welcher letzteren man einen Regulus von Blei findet, der Osmium und Iridium aufgenommen hat. Es ist klar, dafs die vorhergehende Methode diese letztere überflüssig macht.

Iridium, als Porzellanfarbe.

Frick **) hat gezeigt, dafs das Iridium für die Porzellan-Malerei das schönste und reinste Schwarz gibt, gegen welches die besten schwarzen Farben, die man seither hatte, bräunlich aussähen. Auch gibt es ein reines Grau, und läfst sich mit vielen anderen Porzellanfarben verarbeiten, ohne auf diese anders als wie Grau oder Schwarz zu wirken, was mit dem gewöhnlichen Schwarz nur selten der Fall ist. — Aufser dieser Anwendung könnte vielleicht das auf nassem Wege reducirte Iridium, als ein weniger theures Metall als das Platin, auch zur Erzeugung von Essig aus Weingeist im Grofsen verwendet werden, in der Art wie bereits das Platin hierzu angewendet worden ist.

Schwefeliridium.

Böttger ***) hat eine neue Darstellungsart des Schwefeliridiums angegeben. Man löst das Sesquichlorür in Alkohol auf, mischt zu der klaren Auflösung Schwefelkohlenstoff und läfst sie in einer verschlossenen Flasche stehen. Nach 4 bis 6 Tagen findet man die Flüssigkeit zu einer schwarzen, gelatinösen Masse erstarrt, die zerrührt und auf ein

*) Annales des Mines, V. 490.
**) Poggend. Annal. XXXI. 17.
***) Journ. für pract. Ch. III. 277.

Filtrum genommen, dann mit Wasser vermischt und zu wiederholten Malen gekocht (siehe weiter unten Schwefelplatin), abfiltrirt, ausgewaschen und im luftleeren Raum getrocknet wird. Es ist nun ein schwarzes Pulver, das von kaustichen Alkalien nicht angegriffen, aber von Königswasser aufgelöst wird. Es ist Ïr. Der Destillation unterworfen, verliert es die Hälfte des Schwefels und wird İr, in Gestalt einer schwarzen Masse.

Platin, Verarbeitung desselben.

Sobolewskoy *) hat das Vorkommen des Platins in Sibirien, und die Methode, deren man sich in St. Petersburg zu seiner Reinigung und mechanischen Verarbeitung bedient, beschrieben. Folgendes ist ein kurzer Abrifs dieser Operation: 1 Theil Platinerz wird mit Königswasser übergossen, welches aus 1 Theile Salpetersäure von 40° Beaumé (1,37 spec. Gew.) und 3 Theilen Salzsäure von 25° B. (1,165 spec. Gew.) zusammengesetzt ist. Die Auflösung geschieht nicht in Retorten, sondern in grofsen Porzellanschalen von 25 bis 35 Pfund Inhalt, unter einem Mantel, der von allen Seiten mit verschiebbaren Fenstern verschlossen wird, und unter welchem die sauren Gase vollständigen Abzug haben. Wenn die Operation so im Grofsen geschieht, kann das Zerspringen einer einzigen Glasretorte einen weit gröfseren Verlust herbeiführen, als die ganze, auf jene Art abdunstende Säure werth ist. Sobald nach 8 bis 10 Stunden die Entwickelung von Stickoxydgas aufgehört hat, ist die Salpetersäure zerstört. Es ist dann viel Salzsäure übrig, aber gerade in dem erforderlichen Verhältnifs, um das Platin rein zu bekommen. Der Rückstand wird

---

*) Poggend. Annal. XXXIII. 99.

mit neuer Säure übergossen; man kann überhaupt rechnen, daſs für 1 Theil rohes Platin 10 bis 15 Theile Königswasser nöthig sind. Die klare Auflösung wird in cylindrische Glasgefäſse gegossen und mit Salmiak niedergeschlagen. Der Niederschlag wird zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser gewaschen, darauf getrocknet und in Schalen von Platin geglüht. Auf diese Weise wird das Platin als Schwamm erhalten. Es muſs vollkommen rein sein, wenn seine Verwandlung in den schmiedbaren Zustand glücken soll. Hierzu ist es nöthig, daſs die Auflösung so sauer sei, daſs mit dem Platinsalmiak kein Iridium mit niederfalle, und daſs ersterer mit einer groſsen Menge Wassers gewaschen werde, so daſs alle fremden Chlorüre vollständig entfernt werden. Die ersten Waschwasser enthalten die gröſsere Menge von Iridiumsalmiak, die letzteren mehr Platinsalmiak. Sie werden einzeln abgedampft, das zurückbleibende Metallsalz geglüht, und das Metall derselben Behandlung wie das rohe Platin unterworfen.

Der Platinschwamm wird in einem messingenen Mörser mit einem messingenen Pistill zu Pulver gerieben, und dieses durch ein sehr feines Sieb durchgesiebt. Das gesiebte Pulver wird in eine cylindrische Form von Guſseisen gefüllt, und mittelst eines hineinpassenden stählernen Stempels und einer starken Schraubenpresse heftig zusammengepreſst; wenn nach wiederholten Schlägen der Presse der Platinschwamm hinlänglich zusammengepreſst ist, drückt man ihn aus der Form, und bekommt ihn nun in Gestalt eines festen Stücks Platin, welches jedoch unter dem Hammer noch zerbröckelt. Wenn man eine hinreichende Menge solcher Stücke erhalten hat, werden sie dem 1½ Tage lang dauernden Porzellan-

ofenfeuer ausgesetzt. Bei diesem Glühen vermindert sich ihr Umfang, oft um $\frac{1}{3}$ in der Höhe und um $\frac{1}{8}$ bis $\frac{3}{16}$ im Durchmesser. Nun ist es schmiedbar. — Im Jahresb. 1830, p. 106., führte ich die von Wollaston angegebene Methode der Schmiedbarmachung des Platins an. Sobolewskoy führt einige Gründe an, warum der von ihm eingeführte Procefs vor dem Wollaston'schen ökonomische Vortheile voraus habe, die allerdings ihre Richtigkeit zu haben scheinen, deren nähere Anführung ich aber hier für überflüssig halte.

Bekanntlich wird das Platin in Rufsland zur Münze gebraucht. Bis zu Anfang von 1834 waren daraus 8 Millionen 186,620 Rubel geschlagen worden. In der St. Petersburger Münze werden täglich ungefähr 40 Pfund zu schmiedbarem Platin verarbeitet. Jedes Pfund erfordert ungefähr 29 Rubel Unkosten.

Eigenschaft des Platins Sauerstoff zu condensiren.

Zufolge von Versuchen, die Döbereiner *) mit dem fein zertheilten Platin, welches er Platinmohr nennt, angestellt hat, besitzt dieser Körper die Eigenschaft, aus der Luft Sauerstoffgas, ohne Stickgas, aufzusaugen, aus derselben Ursache, aus welcher z. B. Holzkohle Gase absorbirt. Das Absorptionsvermögen des Platinpulvers für Sauerstoffgas übersteigt jedoch alle Begriffe, wenn nämlich die Voraussetzungen, auf welche Döbereiner seine Berechnung gründet, einigermaafsen sicher sind. Er findet nämlich, dafs das aus schwefelsaurem Platinoxyd vermittelst Alkohols bereitete Platinpulver sein 250faches Volumen Sauerstoffgas absorbirt, was dadurch bewiesen wird, dafs 4,608 Gran Pulver, dessen specifisches Gewicht ungefähr 16,0 ist, 0,25 Cu-

*) Journ. für pract. Ch. I. 114. 369.

bikzoll Sauerstoffgas absorbiren; machen nun die Poren der Masse nur $\frac{1}{4}$ vom Volumen aus, so wird das Sauerstoffgas mit derselben Kraft zurückgehalten, als wenn es von 1000 Atmosphären zusammengedrückt wäre. Indessen wenn das specifische Gewicht des Pulvers 16,0, und das des dichten, von mechanischen Poren freien Platins 21,5 ist, so beträgt das Volumen der Poren im Pulver 0,344 statt 0,25 von dem der Masse; aber das Phänomen bleibt eben so auffallend, wenn auch einige Hundert Atmosphären-Druck abgezogen werden. Das so mit condensirtem Sauerstoffgas versehene Platinpulver hat die Eigenschaft, mit Alkohol übergossen, ohne Berührung mit der Luft, Essigsäure zu erzeugen, und die Ameisensäure in Kohlensäure zu verwandeln, wobei gerade doppelt so viel Kohlensäuregas erhalten wird, als das Sauerstoffgas-Volumen im Pulver beträgt. Dies bietet ein bequemes Mittel dar, um die absorbirte Sauerstoffgas-Quantität in einer gegebenen Menge dieses Präparats direct zu bestimmen. Nachdem es aus der Flüssigkeit herausgenommen und getrocknet worden ist, saugt es aus der Luft die vorherige Quantität von Sauerstoffgas wieder auf. Das durch Zersetzung von Platinoxyd-Kali mit Ameisensäure erhaltene Platinpulver nimmt nur sein 170 bis 190faches Volumen Sauerstoffgas auf; allein es hat mit dem vorhergehenden die Eigenschaft gemein, beim raschen Erhitzen ein blitzähnliches Feuerphänomen hervorzubringen. Es wäre von grofsem Interesse zu wissen, ob diese Erscheinung von der Einmengung eines brennbaren Körpers abhängig ist, was wohl möglich wäre. Im entgegengesetzten Fall gehört sie zu den Erscheinungen, die wir jetzt nicht verstehen, die aber, wenn sich einmal die Erklärung darbieten sollte, bald ein

grofses Licht über früher unbekannte Gebiete verbreiten würde. Durch Befeuchten mit Salzsäure oder mit Ammoniak verlieren diese pulverförmigen Platinpräparate ihr Absorptionsvermögen für Sauerstoffgas und ihre Einwirkung auf Alkohol gänzlich. Diese Eigenschaft kommt aber wieder hervor, wenn sie mit kohlensaurem Natron befeuchtet, damit eingetrocknet, dann ausgewaschen und getrocknet werden.

Neue Bereitungsart eines wirksamen Platinpulvers.

Böttger*) hat eine ganz neue Darstellungsmethode eines in der eben erwähnten Hinsicht wirksamen Platinpulvers angegeben. In eine etwas concentrirte, von überschüssiger Säure befreite Auflösung von Platinchlorid bringt man eine Portion des oben beschriebenen Natrium-Amalgams. In kurzer Zeit bildet sich ein Amalgam von Platin, welches gut gewaschen und getrocknet wird. Hierauf erhitzt man es über einer Weingeistlampe zur Verjagung des Quecksilbers, wobei es in's Kochen geräth, aufschwillt und zuletzt eine graue, feste, zusammenhängende Masse hinterläfst. Diese wird zerdrückt und noch stärker erhitzt, wobei sie sich in ein schwarzes Pulver verwandelt. Sie darf aber nicht geglüht werden. Hierauf wird sie zu wiederholten Malen mit Salpetersäure von 1,21 specifischem Gewicht ausgekocht, wobei das meiste Quecksilber aufgelöst wird. Dieses Pulver enthält dann noch 7 bis 8 Proc. Quecksilber. Es besitzt nun die Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas zu entzünden und Alkohol in Essigsäure zu verwandeln. Treibt man aber nicht zuerst das Quecksilber durch Hitze aus, sondern löst es unmittelbar mit Säure auf, so bekommt man ein Pulver, welches diese Eigenschaften nicht hat.

---

*) Journ. für pract. Ch. III. 279.

Schwefelplatin.

Böttger*) hat ferner eine neue Bereitungsmethode des Schwefelplatins auf nassem Wege, analog der oben für das Schwefeliridium erwähnten, angegeben. Man löst 1 Theil im Wasserbade zur Trockne abgedampften Platinchlorids in 4 Theilen Alkohol von 0,85 specifischem Gewicht auf, filtrirt wenn die Lösung unklar ist, und mischt ihr 1 Theil Schwefelkohlenstoff zu. Das Gefäfs wird gut verschlossen, umgeschüttelt und eine Woche lang stehen gelassen, während dessen die Flüssigkeit allmälig zu einer schwarzen Masse von der Consistenz von geronnenem Eiweifs gesteht. Sie hat nun einen starken Aethergeruch. Sie wird mit Alkohol zerrührt, den man auf dem Filtrum abtropfen läfst und einige Mal wieder von Neuem ersetzt, worauf die Masse mit vielem Wasser vermischt und gekocht, und diefs mehrere Male mit frischem Wasser wiederholt wird. Nach Böttger entwickelt sich hierbei ein Kohlenwasserstoffgas, welches sich entzünden läfst und mit blauer Flamme brennt. Das Sulfuret wird endlich auf einem Filtrum ausgewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet. Es besitzt nun eine dunkelgraue, fast schwarze Farbe, zeigt hier und da blanke Bruchflächen, ist geschmacklos, leitet die Electricität und hat 7,224 specifisches Gewicht. In der Luft wird es sehr bald sauer von gebildeter Schwefelsäure; von Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure von 1,2 wird es nicht angegriffen; aber von rauchender Salpetersäure wird es zu schwefelsaurem Platinoxyd aufgelöst. Die Alkalien greifen es nicht an. Im Glühen verbrennt der Schwefel und es bleiben 75,4 Platin zurück, $= \ddot{Pt}$. Die Bildung des Schwefelplatins

*) Journ. für pract. Ch. I. 267.

scheint hier auf der Umwandlung des Alkohols in ätherartige Producte, mit dem Chlor des Salzes und dem Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs, zu beruhen. Wenn aber diese Verbindung nicht wiederholt mit Wasser gekocht wird, ist sie dann wohl eine Verbindung von Schwefelplatin mit Aether, von derselben Natur, wie die von Zeise entdeckten Platinverbindungen?

Das in der Luft getrocknete Präparat verliert beim Trocknen einen Theil seines Schwefels, der sich in Schwefelsäure verwandelt, welche zerfliefst. Nach dem Auswaschen der Säure und dem Trocknen des Pulvers im luftleeren Raum hat es nun die Eigenschaft, den Alkohol in Essig zu verwandeln, wiewohl es dabei nicht zum Glühen kommt.

Kupfer, dessen Wirkung auf Schwefelsäure.

Baruel d. j.*) übergofs Kupferfeilspähne mit Schwefelsäure, verschlofs die Flasche gut und liefs sie 6 Monate lang stehen. Nach Verlauf dieser Zeit roch die Masse nach schwefliger Säure. Die Säure war farblos oder nur schwach bläulich, wurde aber durch Verdünnung blau. Auf der Innenseite der Flasche hatten sich kleine, farblose Krystalle von wasserfreiem schwefelsauren Kupferoxyd abgesetzt, die sich mit blauer Farbe in Wasser lösten; zwischen dem Kupfer hatte sich eine braune, flockige Substanz abgesetzt, die Schwefelkupfer war. Auch fand er, dafs Kupfer in einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure ebenfalls schwefelsaures Kupferoxyd und Schwefelkupfer erzeugt**).

---

*) Journ. de Pharm. XX. 15.

**) Diefs ist auch mit Eisen, Zink und anderen Metallen der Fall. Auch ist das schwarze Pulver, welches sich jedesmal bei der Auflösung von Kupfer in heifser Schwefelsäure erzeugt, Schwefelkupfer. W.

Kupferoxydul, Bereitung.

Zu den im Jahresb. 1833, p. 111., angegebenen Bereitungsmethoden des Kupferoxyduls können noch die beiden folgenden hinzugefügt werden. Nach der ersteren, welche von Malaguti *) ist, schmilzt man 100 Theile krystallisirten, reinen Kupfervitriol und 57 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron zusammen, giefst die geschmolzene Masse aus, reibt sie zu feinem Pulver, vermischt sie mit 25 Theilen feiner Kupferfeilspähne, und setzt dieses Gemenge in einem Tiegel 20 Minuten lang der Weifsglühhitze aus. Nach dem Auslaugen des Salzes bekommt man ein sehr schön rothes Kupferoxydul. Die andere Methode, noch weniger kostspielig und umständlich, ist mir von Ullgren privatim mitgetheilt worden. Man vermengt 6 Theile wasserfreies, schwefelsaures Kupferoxyd sehr innig mit $7\frac{1}{4}$ Theilen Kupferfeilspähne, und setzt das Gemenge in einem Tiegel, der so verschlossen sein mufs, dafs die schweflige Säure entweichen, die Luft aber nicht zutreten kann, der Weifsglühhitze aus. Er darf erst nach dem völligen Erkalten geöffnet werden. Die Masse ist körnig, rothschwarz. Nach dem Zerreiben und Schlämmen bekommt man ein rothes Oxydul, welches sowohl von Schwefel als von überschüssigem Kupfer frei ist.

Blei, dessen Verflüchtigung.

Fournet **) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die Quantität von Blei, die sich bei verschiedenen metallurgischen Operationen verflüchtigt. Es ist kein Auszug aus dieser Arbeit möglich, weshalb ich auf die Abhandlung verweisen mufs.

Bleisuboxyd.

Boussingault ***) hat das graue Bleioxyd untersucht, welches beim Erhitzen von oxalsau-

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 216.

**) A. a. O. LV. 412.

***) A. a. O. LIV. 267.

rem Bleioxyd in Destillationsgefäfsen erhalten wird. Wenn dabei die Gasentwickelung aufhört, mufs die Retorte luftdicht verschlossen werden, weil sonst die Masse durch die beim Erkalten eindringende Luft oxydirt wird. Durch zu hohe Temperatur wird dieses Oxyd in Blei und Bleioxyd zersetzt, welches letztere das Glas auflöst. Das Suboxyd ist dunkelgrau, fast schwarz, und oxydirt sich bei einer Temperatur zu Oxyd, die noch nicht bis zum Schmelzpunkt des Bleis geht. Von Wasser wird es nicht zersetzt, auch nicht wenn es unter Wasser mit Quecksilber zusammen gerieben wird; aber bei Zutritt der Luft oxydirt es sich in Wasser leicht zu Bleioxyd. Mit Säuren zerfällt es in Blei und Bleioxyd, welches letztere sich in der Säure auflöst. 100 Theile Suboxyd geben beim Glühen 103,6 Bleioxyd. Es besteht also aus 2 Atomen Blei und 1 Atom Sauerstoff, $=\dot{P}b$.

Oxalsaures Zinnoxydul gibt bei gleicher Behandlung nur Zinnoxydul, und oxalsaures Wismuthoxyd reducirtes Wismuth.

Neues Schwefelwismuth.

Nach der Angabe von Mather *) soll man ein aus 2 Atomen Wismuth und 1 Atom Schwefel bestehendes Schwefelwismuth erhalten, wenn man 3 Theile Wismuth mit 1 Theil Schwefel in einem bedeckten Tiegel bis zum vollen Weifsglühen erhitzt, Seine Bildung gründet sich auf den Umstand, dafs sich vom überschüssigen Wismuth so viel verflüchtigt, bis jene Verbindung zurückbleibt. Nach seiner Analyse enthielt sie nicht ganz 1 Atom Schwefel auf 2 Atomen Metall. 176 Schwefelwismuth gaben 154,945 Wismuth, 16,156 Schwefel und 4,899 Verlust. Da sich Wismuth mit Schwefelwismuth zusam-

*) Silliman's Amer. Journ. of Science, XXVII. 264.

menschmelzen läfst, so wird durch diese Versuche die Existenz der obigen Schwefelungsstufe noch nicht ganz erwiesen.

Zinkoxyd.

Wackenroder *) hat über die pharmaceutische Bereitung von reinem Zinkoxyd eine sehr ausführliche Untersuchung angestellt. Die Resultate dieser Versuche können in Folgendem zusammengefafst werden: 1) Die Erzeugung von reinem Zinkoxyd durch Verbrennung von Zink ist nur möglich, wenn man sich ein vollkommen reines Zinkmetall verschaffen kann. Das durch Verbrennung dargestellte Oxyd enthält gewöhnlich Blei-, Eisen- und Cadmium-Oxyd. 2) Die Darstellung des Zinkoxyds auf nassem Wege ist vortheilhafter; aber hierzu ist der im Handel vorkommende Zinkvitriol nicht anwendbar, weil er schwefelsaure Erden enthält. Man bereitet sich das schwefelsaure Salz durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure ohne Hülfe äufserer Wärme und mit Anwendung von Zink im Ueberschufs. Diese Auflösung enthält dann keine andere fremde Substanz, als ein Eisenoxydulsalz, welches vollständig zersetzt wird, wenn man die Auflösung mit kohlensaurem Natron vermischt, bis ein ziemlich bedeutender Niederschlag entstanden ist, und alsdann Chlorgas hineinleitet, bis sich der gröfste Theil des Zinkniederschlags wieder aufgelöst hat, wobei Eisenoxyd mit hellbrauner Farbe ungelöst bleibt. Chlorigsaures Natron ist zwar auch anwendbar, wenn es aber einen Ueberschufs an kohlensaurem Natron enthält, so geschieht es leicht, dafs zugleich viel Zinkoxyd gefällt wird, bevor noch hinreichend zugesetzt ist, um den ganzen Eisengehalt niederzuschlagen. Statt in Schwefelsäure kann man das Zink auch in der

*) Annalen der Pharm. X. 49., XI. 151.

oft so wohlfeilen, gewöhnlichen, käuflichen Salzsäure auflösen. 3) Zur Fällung des Zinkoxyds aus diesen Auflösungen wendet man am besten kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammoniak in genau hinreichender Menge und kalt an. Die Gegenwart der Kohlensäure verhindert die Bildung von basischem schwefelsauren Salz. Man erhält dann, besonders mit dem kohlensauren Ammoniak, einen der Magnesia alba nicht unähnlichen, lockeren Niederschlag, welcher nach dem Glühen ein weifses, leichtes und lockeres Zinkoxyd liefert. Die Menge des vermittelst der Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibenden Zinkoxyds ist zu unbedeutend, um in Betracht zu kommen. Bei Fällung in der Siedhitze erhielt Wackenroder einen schwefelsäurehaltigen Niederschlag, der bei Anwendung von überschüssigem Natron schleimig, schwer abzuscheiden und zugleich natron- und schwefelsäurehaltig war, und er ist der Meinung, dafs durch die blofse Digestion von Zinkoxyd mit kohlensaurem Kali oder Natron eine Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entstehe, die von Wasser nicht zersetzt werde.

Ich habe einige der Versuche von Wackenroder wiederholt, und habe seine Resultate durch die meinigen bestätigt gefunden. Bei einem Versuche, den gewöhnlichen, im Handel vorkommenden Zinkvitriol anzuwenden, vermischte ich 1 Pfund Vitriol, der Krystallwasser enthielt, mit 1 Loth Salpeter, und erhitzte das Gemenge in einem hessischen Tiegel allmälig bis zum Glühen. Beim Auflösen des Salzes in Wasser ergab es sich, dafs alles Eisenoxyd vollkommen abgeschieden war, allein die Lösung war blafs rosenroth. Das daraus erhaltene Zinkoxyd hatte nach dem Glühen einen Stich in's Gelbgrüne und liefs bei der Behandlung mit ver-

dünnter Salpetersäure Manganoxyd ungelöst. Aus dem künstlichen Zinkvitriol wurde unter gleichen Umständen ein vollkommen reines Zinkoxyd erhalten. Wird die Lösung vor der Fällung mit etwas Salmiak versetzt, und dann kohlensaures Natron hinzugemischt, bis ein mit Salzsäure benetzter, darüber gehaltener Glasstab schwache Zeichen von freiem Ammoniak verrieth, so wird das Oxyd am besten frei von Alkali und Schwefelsäure erhalten.

Bei dieser Gelegenheit wird von der Redaction der Annalen der Pharmacie die Bemerkung gemacht *), dafs das Hüttenproduct, welches in der Materia pharmaceutica unter dem Namen Tutia aufgenommen zu werden pflegt, bei den verbesserten Prozessen der Messingbereitung gegenwärtig nicht mehr erhalten wird, dafs also, sowohl für Tutia als für Nihilum album, etwas ganz Anderes in den Handel kommt, weshalb diese gänzlich aus den Pharmacopoën ausgeschlossen werden sollten.

Eisen, schöne Verbrennung desselben.

Bierly **) gibt an, dafs Eisen, in einer Schmiedeesse bis zur Erscheinung der Schweifsfunken erhitzt, und sogleich in den Luftstrom eines Blasebalgs gehalten, wie in Sauerstoffgas zu brennen fortfährt. Diesen Versuch hat D'Arcet in der Art abgeändert, dafs er an das eine Ende der Eisenstange eine Schnur befestigt, und an dieser die erstere rasch in einem Kreise schwingt, nachdem das andere Ende bis zur Schweifshitze erhitzt worden ist. Die Verbrennung fährt nun unter Funkensprühen fort und sieht wie ein Feuerrad bei einem Feuerwerk aus.

Eisenamalgam.

Böttger ***) hat die Bereitung des Eisenamal-

*) Annal. der Pharm. XI. 180.
**) Poggend. Annal. XXXI. 496.
***) Journ. für pract. Ch. I. 304.

amalgams beschrieben. Es entsteht, wenn in eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul das oben erwähnte Natrium-Amalgam gebracht, und unter Umrühren so lange darin gelassen wird, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Es ist silberweifs, dickflüssig, dem Magnete folgsam, der jedoch stark sein mufs; in der Luft oxydirt es sich, indem es sich mit einer schwarzgrauen Rinde überzieht; bei der Destillation hinterläfst es pulverförmiges Eisen, und wird es, indem man es umrührt, an der Luft erhitzt, so entzünden sich die darin befindlichen Eisenflitter, eines nach dem andern, und verbrennen, ohne Funkensprühen, aber mit vielem Glanz zu Oxyd. Der Versuch gelingt sehr gut über der Spirituslampe auf einem Uhrglas.

Salze. Kohlensaures Kali.

Bauersachs *) hat das durch Verbrennung von rohem Weinstein erhaltene kohlensaure Kali untersucht. Wird der erstere in Stücken zwischen Kohlen verbrannt, so bekommt man ein ziemlich reines Alkali, welches jedoch Spuren von Chlorkalium enthält; brennt man aber den Weinstein in einem Tiegel, so bildet sich zugleich Cyankalium, welches 2,6 Procent vom Gewicht der Salzmasse betragen kann.

Cyankalium.

Die Gebrüder F. und E. Rodgers **) haben verschiedene Bereitungsmethoden des Cyankaliums beschrieben, die Aufmerksamkeit verdienen. 1) Man erhitzt zusammen 70 Gran wasserfreies kohlensaures Kali und 120 Gran Quecksilbercyanid. Hierbei entwickeln sich Kohlensäure und Quecksilber. Die Masse wird zerrieben und mit Spiritus von 0,90 ausgekocht, aus welchem nachher das Cyankalium an-

*) Annalen der Pharmacie, X. 140.

**) L. and E. Phil. Mag. IV. 91.

schiefst *). Auf ähnliche Weise wird das Cyannatrium erhalten. Die kohlensauren Erden aber werden nicht zersetzt. 2) Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Atomgewichten Cyaneisenkalium und wasserfreiem kohlensauren Kali 20 Minuten lang in einem gut bedeckten Porzellantiegel bis zum Glühen. (Da hier auf Kosten des Cyans Kalium reducirt wird, so wäre es gewifs besser folgendermaafsen zu verfahren: 2 Atomgewichte kohlensaures Kali werden mit ein wenig Zucker innig vermischt und bis zur völligen Verkohlung des letzteren in einem bedeckten Tiegel erhitzt; die Masse wird alsdann rasch gepulvert, mit 1 Atomgewicht wasserfreiem Cyaneisenkalium vermischt und in einem bedeckten Tiegel geglüht. So kann das Kali auf Kosten der im Ueberschufs zugesetzten Kohle reducirt, und 50 Procent mehr Cyankalium erhalten werden.) Diese Methode gibt eine reiche Ausbeute. Das Cyankalium mufs mit Spiritus ausgezogen werden. 3) 3 Theile wasserfreies kohlensaures Kali (oder 2½ Theile kohlensaures Natron) werden mit 2½ Theilen Berlinerblau vermischt und wie eben erwähnt behandelt. (Auch hier scheint mir ein kohlenhaltiges Alkali den Vorzug zu verdienen.)

Natron-Sesquicarbonat.

Winkler **) hat folgende Bereitungsmethode des Natron-Sesquicarbonats angegeben: 100 Gran wasserfreies kohlensaures Natron und 152 Gran fein geriebenes Bicarbonat werden zusammen in 4 Unzen Wassers aufgelöst; und auf die Flüssigkeit 4 Unzen

---

*) Die Masse kann keineswegs reines Cyankalium sein, sondern ein Theil des Kali's mufs sich in cyansaures Kali verwandelt haben, welches ebenfalls in Weingeist löslich, und daraus krystallisirbar ist. W.

**) Buchner's Repert. XLVIII. 217.

Alkohol von 80 Procent Alkoholgehalt mit der Vorsicht gegossen, dafs sie sich nicht mit einander vermischen. Das Gefäfs darf nicht zu weit, und mufs bedeckt sein. An den Berührungsflächen beider Flüssigkeiten bilden sich auf den Wänden des Gefäfses durchsichtige, 4 seitige Prismen. Der Alkohol vermischt sich allmälig mit der Salzlösung, und bei einer gewissen Verdünnung der letzteren schiefsen zweifach kohlensaures und neutrales kohlensaures Natron an, beide aber tiefer unten als das Sesquicarbonat. Bei der Analyse des letzteren bekam er beim Glühen nur 70 Procent kohlensaures Natron, statt 72,69. Diefs schreibt er der Gegenwart von 1½ Atom Wasser zu; eine solche Voraussetzung ist nicht annehmbar. Entweder fand beim Versuch ein Fehler statt, oder es enthielt das Salz etwas Bicarbonat eingemengt. Nach Haidinger's Versuchen (Jahresb. 1827, p. 232.) mufs dieses Salz 2 Atome Wasser enthalten.

Kohlensaures Natron mit 5 At. Wasser.

Persoz *) hat ein kohlensaures Natron beschrieben, welches aus einer Mutterlauge von Blutlaugensalz angeschossen war und dem Vermuthen nach von einer natronhaltigen Pottasche herrührte. Es bildet hemiprismatische Octaëder und enthält 5 Atome Wasser. Wir haben demnach nicht weniger als 3 Verbindungen von kohlensaurem Natron mit Wasser, nämlich mit 5, mit 8 und mit 10 Atomen. Die letztere ist die gewöhnlichste; die mit 8 entsteht, wenn man erstere in ihrem Krystallwasser schmelzen und langsam erkalten läfst, wobei sie anschiefst.

Schwefelsaures Ammo-

Eine sehr interessante Untersuchung ist von H. Rose **) angestellt worden über ein Salz, welches

*) Poggend. Annal. XXXII. 303.
**) A. a. O. XXXII. 81.

niak ohne Wassergehalt.

entsteht, wenn man wasserfreie Schwefelsäure mit Ammoniakgas vereinigt. Diese Verbindung wird auf folgende Art gebildet: In eine geräumige, abgekühlte Flasche leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure, so dafs die inneren Wände mit einer dünnen Schicht der wasserfreien Säure überkleidet werden. Alsdann leitet man, unter fortwährender Abkühlung einen Strom von Ammoniakgas, das über kaustischem Kali getrocknet worden, hinein, und zwar langsam, weil sich sonst die Masse erhitzt. Es ist schwierig, die Säure vollständig gesättigt zu bekommen. Aeufserlich bildet sich eine, leicht als Pulver abnehmbare, neutrale Verbindung, aber darunter sitzt eine glasartige, saure, die stark am Glase haftet und sich nur langsam höher sättigt. Ueber diesen, gewifs nicht weniger interessanten Körper wurden übrigens keine Versuche angestellt.

Die neutrale, pulverförmige Verbindung wird abgenommen, so schnell wie möglich zu feinerem Pulver gerieben und zur vollständigen Sättigung von Neuem einem Strom von Ammoniakgas ausgesetzt. Sie bildet alsdann ein lockeres Pulver, welches in der Luft unveränderlich ist, und von Wasser, aber nicht von Alkohol gelöst wird; die Auflösung schmeckt salzig und bitter, ungefähr wie gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak. Bei der trocknen Destillation gibt sie dieselben Producte, wie dieses, aber weniger Wasser. Nach Rose's Analyse besteht dieses Salz aus 1 Atom Schwefelsäure und 1 Doppelatom Ammoniak $= \overline{N}H^3 \dddot{S}$, und enthält 70,03 Procent Schwefelsäure und 29,97 Ammoniak. Da wir wissen, dafs die Verbindungen aller Sauerstoffsäuren mit Ammoniak ein Atom Wasser enthalten, so sollte man erwarten, dafs sich dieses Salz bei der Auflösung in Wasser mit diesem zu gewöhnli-

chem schwefelsauren Ammoniak, oder richtiger zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd verbinden würde; allein diese Vermuthung findet man nicht gegründet. Beim Verdunsten seiner Lösung erhält man es krystallisirt und eben so wasserfrei wie zuvor, mit einem Wort, das Ammoniaksalz ist eben so selbstständig, wie das Ammoniumoxydsalz. In meinem Lehrbuche der Chemie habe ich darauf aufmerksam gemacht, dafs man einen Unterschied machen müsse zwischen Ammoniumsalzen und Ammoniaksalzen; was wir gewöhnlich unter dem letzteren Namen verstehen, ist oft, was den ersteren bekommen sollte. Einmal mufs man sich zu einer richtigeren Benennung bestimmen. Vielleicht ist es noch zu früh, da viele Chemiker in dieser Hinsicht noch nicht ihre Meinung bestimmt haben. Zu diesen gehört H. Rose, welcher der eben erwähnten Ansicht noch zwei andere hinzufügt, indem er es Jedem überläfst zu wählen, was ihm am wahrscheinlichsten dünkt. Diese anderen Ansichten sind: 1) dafs die Schwefelsäure, ähnlich der Phosphorsäure, zwei isomerische Modificationen habe, welcher Ansicht Rose in seiner Abhandlung den Vorzug gegeben hat; und 2) dafs dieses Salz ein Amid sei, dessen Zusammensetzung mit $\ddot{S}NH^2 + \dot{H}$ ausgedrückt werden könne.

Der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen einem Ammoniumsalz und einem Ammoniaksalz mit einer Sauerstoffsäure ist weit gröfser, als es im ersten Augenblick den Anschein hat. Wenn das in Rede stehende Salz $= NH^3 + \dddot{S}$ ist, so ist das Ammoniumsalz entweder $NH^4 + \ddddot{S}$, in welchem einerseits das Metall Ammonium, und anderseits Schwefel mit 4 Atomen Sauerstoff enthalten ist, oder $\dot{N}H^4 + \dddot{S}$, worin nur das erste Glied abweichend ist; allein beides sind ungleiche Ausdrücke

einer und derselben Grundidee. Vielleicht ist der erstere theoretisch richtiger. Sobald es durch den Versuch erwiesen ist, dafs durch Wasser das Ammoniaksalz nicht in Ammoniumsalz umgesetzt wird, so ist auch vorauszusehen, dafs die bei dem Ammoniumsalz gewöhnlichen doppelten Austauschungen mit dem Ammoniaksalz nicht vor sich gehen werden. Gerade diefs hat Rose gefunden. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur vermögen nur die stärksten Verwandtschaften eine theilweise Umsetzung zu Ammoniumsalz zu bewirken; die weniger starken sind ganz unwirksam. Siedhitze unterstützt sie bis zu einem gewissen Grad, aber fast bei keiner wird die Umsetzung eher vollständig als bei Glühhitze. So fand Rose, dafs Wasser, und Kochen damit, nichts veränderte. Zumischung von Chlorbarium veranlafst die Bildung von schwefelsaurem Baryt, aber diese Bildung geschieht nicht auf einmal, sondern dauert sehr lange, ohne vollständig zu werden; beim Kochen wird noch mehr schwefelsaurer Baryt gefällt, und doch bleibt noch viel zu bilden übrig, wenn, nach dem Eintrocknen, das Ganze zuletzt vollständig in schwefelsauren Baryt und Chlorammonium umgesetzt wird. Mit Chlorstrontium und Chlorcalcium entsteht nicht eher eine Umsetzung, als beim Kochen, und auch nur sehr unvollständig. Eben so bemächtigen sich die feuerfesten Alkalien und das Platinchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nur unvollständig die ersteren der Säure, das letztere des Ammoniaks.

Rose schliefst diese wichtige Abhandlung mit der Angabe, dafs er Ammoniakgas in die blaue Auflösung von Schwefel in Schwefelsäure geleitet habe, und dafs diese dadurch zuerst carminroth geworden sei. Nachher gab sie weifses, pulverförmiges schwefelsaures Ammoniak mit rothen Punkten. In Wasser

aufgelöst, gab es das eben beschriebene Ammoniaksalz, schwefligsaures Ammoniak und freien Schwefel.

Wasserfreies schwefligsaures Ammoniak.

Eine nicht weniger interessante Untersuchung hat Rose *) über das wasserfreie schwefligsaure Ammoniak mitgetheilt, ein Salz, welches schon früher von Döbereiner dargestellt worden war. Das Schwefligsäuregas vereinigt sich in zwei Verhältnissen mit Ammoniakgas. Das eine ist zu gleichen Volumen; es ist dazu ein großer Ueberschuß des sauren Gases nöthig. Die Verbindung ist ein saures Ammoniaksalz, dessen Eigenschaften Rose nicht näher angegeben hat. Bei Ueberschuß des alkalischen Gases verbinden sich 2 Volumen von diesem mit 1 Volumen des sauren Gases. Die Gase condensiren sich zu einer gelbrothen, schmierigen Masse, die bei einiger Abkühlung rothe, sternförmige Krystalle bildet. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich, und zwar in dem Grade, daß es dazu größere Verwandtschaft hat, als die meisten zerfließlichen Salze. Indem es in der Luft feucht wird, verschwindet seine Farbe; seine Lösung ist anfangs gelblich, wird aber bald farblos. Sein Verhältniß zum Ammoniumsalz ist ganz dasselbe wie im vorhergehenden Fall. Das eine ist $\bar{N}\bar{H}^3 + \ddot{S}$, das andere $\bar{N}H^4 + \dddot{S}$ nach der einen, oder $\bar{N}H^4 + \ddot{S}$ nach der anderen Ansicht. Versucht man, durch Reagentien die Eigenschaften des aufgelösten Salzes zu studiren, so bietet es eine solche Menge nicht vorauszusehender Ungleichheiten dar, daß sie, ohne die Lösung eines Räthsels, welches dieses Salz vorlegt, Jeden verwirren, welcher Reactionsproben damit macht oder deren Beschreibung liest. Dieses Räthsel ist von Rose sehr geschickt gelöst worden. Es besteht

*) Poggend. Annal. XXXIII. 235.

darin, dafs das Salz, frisch aufgelöst, noch ganz unverändertes Ammoniaksalz ist, aber nachher allmälig von selbst in ein Ammoniumsalz übergeht; beim Kochen geschieht diefs sogleich; aber statt das schwefligsaure Ammoniumsalz zu bilden, bildet es, aus 4 Atomen schwefligsaurem Ammoniaksalz, 2 Atome schwefelsaures und 1 Atom unterschwefelsaures Ammoniumsalz. Man kann also darin auf alle drei Säuren zugleich stofsen, so wie man in dem frisch aufgelösten Salz blofs schweflige Säure finden kann. Allein auch in dem frisch aufgelösten Salz bestimmen gewisse Reagentien augenblicklich die Umsetzung zu Ammoniumsalzen. So z. B. scheidet Salzsäure in der Kälte schweflige Säure ab, ohne alle Trübung von Schwefel, aber in einer anderen Portion derselben Auflösung fällt zugemischtes Chlorbarium schwefelsauren Baryt, und in einer dritten salpetersaures Silberoxyd unterschwefligsaures Silberoxyd. Wird die mit Salzsäure vermischte Lösung, welche keinen Schwefel abgesetzt hat, zum Kochen erhitzt, so scheidet sie Schwefel ab, zum Beweise, dafs hier, wie bei dem schwefelsauren Salz, die Reaction bei gewöhnlicher Lufttemperatur nur partiell ist und erst in der Wärme vollständig vor sich geht, und dann unter Umsetzung zu Ammoniumsalzen. — Inzwischen sind auch Fälle möglich, wo sich die schweflige Säure erhält; so fand Rose, dafs man blofs schwefligsaures Kali bekommt, wenn man das frische Salz mit überschüssigem kaustischen Kali vermischt und so lange damit kocht, bis alles Ammoniak weggegangen ist. Dunstet man es dagegen bei gelinder Wärme oder im luftleeren Raum ab, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali. — Auch bei diesem Salz ist Rose vorzugsweise von der theoretischen An-

sicht ausgegangen, dafs es eine isomerische Varietät der schwefligen Säure enthalte, die er aus $\dot{S}+\dddot{S}$ zusammengesetzt betrachtet, gleich wie man die Unterschwefelsäure als aus $\ddot{S}+\dddot{S}$, und die unterschweflige Säure als aus $S+\ddot{S}$ zusammengesetzt ansehen kann. Diese Vergleichung wird jedoch nicht durch die Sättigungscapacität der schwefligen Säure unterstützt, während dagegen die beiden anderen sich gerade auf die Sättigungscapacität gründen.

Chromsaure Kalkerde.

Jofs *) hat gezeigt, dafs die durch Digestion von chromsaurem Blejoxyd mit Kalkhydrat und Wasser erhaltene chromsaure Kalkerde nicht durch Oxalsäure zersetzbar ist, wie Mainbourg zur Bereitung der Chromsäure zu verfahren vorgeschlagen hat. Man erhält zwar einigen Niederschlag von chromsaurem Kalk, aber nach dem Abdampfen gibt die übrig bleibende Flüssigkeit ein gelbes und ein rothgelbes Salz, die noch nicht untersucht sind, von denen aber keines Chromsäure ist.

Cyan-Iridium-Kalium.

Booth **) hat gefunden, dafs man ein Cyaniridiumkalium erhält, wenn man ein inniges Gemenge von pulverförmigem Iridium mit wasserfreiem Cyaneisenkalium bei abgehaltenem Luftzutritt schwach, aber lange glüht. Man zerreibt die zusammengesinterte Masse und zieht sie mit heifsem Wasser aus. Beim Verdunsten der fast farblosen Auflösung schiefst gewöhnlich zuerst etwas Kaliumeisencyanür an, und zuletzt krystallisirt das Iridiumsalz. Es bildet lange vierseitige Prismen, die gewöhnlich dem Gyps ähnliche Zwillingskrystalle sind, wie der einspringende Winkel an ihren Endflächen zeigt. Sie sind vollkommen klar und farblos, und zeigen nicht das Far-

*) Journ. für pract. Ch. I. 121.
**) Poggend. Annal. XXXI. 167.

benspiel von Gelb und Blau, wie das entsprechende Platinsalz. In Wasser sind sie leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die Auflösung wird nicht durch Salzsäure gefällt. Sie enthalten kein Wasser. Beim Erhitzen verknistern sie stark und werden dann schwarz. Stärker erhitzt, schmelzen sie, und das Iridium scheidet sich ab. Was nach dem Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser zurückbleibt, ist eine Verbindung von Iridium, Eisen und Kohle, die, an einem Punkt angezündet, von selbst zu verbrennen fortfährt. Salzsäure zieht nachher das Eisenoxyd aus, mit Hinterlassung des Iridiumoxyds.

Chlorsilber.

Boussingault *) hat gezeigt, daſs in der Glühhitze das Silber das Salzsäuregas zersetzt, unter Bildung von Chlorsilber und Wasserstoffgas, daſs aber diese Wirkung aufhört, sobald sich das Silber mit geschmolzenem Chlorür bedeckt hat. Kommt dagegen das Silber mit Thon, besonders mit solchem der Kochsalz enthält, womit das Silbersalz eine leicht schmelzbare Verbindung bildet, in Berührung, so saugt sich das Chlorsilber in den Thon ein, und das Silber kann nun, indem es sich blank erhält, gänzlich in Chlorsilber verwandelt werden. Dieses Verhalten erklärt, wie sich bei der Cementation mit Thon und etwas Kochsalz Chlorsilber bildet. Bei dieser Cementation ist jedoch die Gegenwart von Feuchtigkeit oder der Zutritt feuchter Luft erforderlich, weil sich ohne diese kein Chlorsilber bildet.

Vogel **) hat gezeigt, daſs erhitztes Silber sogar Salmiak zersetzt, wenn er in Dampfform darüber geleitet wird, wobei Ammoniak entwickelt und Chlorsilber gebildet wird. In einer Auflösung von

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 337.
**) Journ. für pract. Chemie. II. 200.

Salmiak bleibt das Silber unverändert, wenn keine Luft hinzutritt; kommt aber das Silber zugleich mit Luft in Berührung, so wird das Ammonium in Ammoniak verwandelt, welches abdunstet, und das Chlor vereinigt sich mit dem Silber zu Chlorsilber, welches sich in der Flüssigkeit auflöst, wenn sie concentrirt ist. In der Wärme ist diese Löslichkeit des Chlorsilbers in Salmiak noch gröfser, so dafs beim langsamen Erkalten einer im Kochen mit Chlorsilber gesättigten Salmiaklösung ersteres in Krystallen anschiefst. Durch starke Verdünnung mit Wasser wird das Chlorsilber gefällt, jedoch nicht absolut. Salzsäure verursacht zwar keine Trübung mehr, aber Schwefelwasserstoff schlägt Schwefelsilber nieder.

Verbindung von Quecksilberchlorid mit Chlorkupfer und Chlorkalium.

v. Bonsdorff *) hat ein krystallisirtes Salz beschrieben, welches aus 3 Chlorverbindungen besteht. Man löst 1 Theil Chlorkalium, $\frac{1}{2}$ Theil krystallisirtes Kupferchlorid und 2 Theile Quecksilberchlorid zusammen in Wasser auf, und überläfst die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, wobei das Salz in geraden rhombischen Prismen anschiefst, die durch Abstumpfung öfters 6- oder 10seitig werden. An den Enden sind sie theils gerade abgestumpft, theils zweiflächig zugeschärft. Ihre Farbe ist zwischen grasgrün und smaragdgrün. Das Salz bildet gern schöne Efflorescenzen von olivengrüner Farbe. In trockner Luft bleibt es unverändert, in feuchter beschlägt es sich oberflächlich. Von kaltem Wasser wird es zersetzt. Es bildet sich eine blaue Flüssigkeit, und aus den Krystallen werden strahlig zusammengefügte Skelette. Von kochendheifsem Wasser wird es aufgelöst. Nach dem Concentriren durch Abdampfen erhält man das Salz unverändert wieder;

*) Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1834, p. 89.

kühlt man aber rasch ab, so schiefst ein weifses, strahliges Salz an, und die Flüssigkeit wird blau. In wasserfreiem Alkohol ist es unlöslich, aber von Spiritus wird es mit grasgrüner Farbe aufgelöst. Beim Erhitzen wird es braun und gibt Wasser, alsdann sublimirt sich Quecksilberchlorid. Zufolge der Analyse war dieses Salz zusammengesetzt aus $3(K\mathrm{Cl} + \mathrm{Hg}\mathrm{Cl}) + (\mathrm{Cu}\mathrm{Cl} + \dot{H})$. Nach derjenigen theoretischen Ansicht von der Natur der Haloïdsalze, welche v. Bonsdorff vorzugsweise angenommen hat, ist dieses Salz ein Doppelsalz, bestehend aus 3 Atomen Chlorohydrargyras kalicus und 1 Atom Kupferchlorid-Hydras, in welchem also Wasser die Säure, und Kupferchlorid die Basis ist. Da letzteres stark Lackmus röthet, so wäre es gegründeter, das Wasser als Basis zu nehmen. — v. Bonsdorff schlägt für derartige Salze folgende Bezeichnung vor: $3\overset{cc}{K}\overset{cc}{\mathrm{Hg}} + \overset{cc}{\mathrm{Cu}}\dot{H}$. Nach welcher theoretischen Ansicht man auch dieses Salz betrachten mag, so ist es merkwürdig durch seine Abweichung von den gewöhnlichen Verbindungsarten.

Knallsaures Quecksilberoxydul.

Cremascoli *) bereitet das Knallquecksilber auf folgende, wie es scheint, weniger abentheuerliche Weise, als nach den gewöhnlichen Prozessen der Fall ist: 6 Unzen Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht werden auf $\frac{1}{2}$ Unze Quecksilber in einer Flasche gegossen, und diese dann eine Minute lang in kochendes Wasser gehalten. Nachdem das Quecksilber aufgelöst ist und die Flüssigkeit ungefähr + 12° Temperatur hat, wird sie mit 4 Unzen Alkohol von 0,833 vermischt. Man hält nun die Flasche abermals in kochendes Wasser, und nimmt sie nach 2 bis 3 Minuten, oder wenn sich

*) Annal. der Pharm. X. 89.

dicke weifse Dämpfe zeigen, heraus. Die Reaction ist dann höchst unbedeutend. Man stellt nun die Flasche an einen kühlen Ort, wo sich das Knallquecksilber allmälig bildet und im Verlauf einiger Stunden als ein krystallinischer Niederschlag absetzt, der nach dem Waschen und Trocknen 5 Drachmen wiegt.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Kali.

Brunner *) hat eine erneuerte Untersuchung des im Jahresb. 1831, p. 147., erwähnten Kupfersalzes mitgetheilt, auf Veranlassung einer von mir dabei gemachten Bemerkung und einiger meiner, im Jahresb. 1832, p. 176., angeführten Versuche. Brunner hatte nämlich gefunden, dafs wenn das schwefelsaure Kupferoxyd-Kali, $\dot{K}\dddot{S}+\dot{Cu}\dddot{S}$, in Wasser aufgelöst, und die Lösung bis nahe zum Kochen erhitzt wird, sich ein krystallinischer Niederschlag bildet, dessen Zusammensetzung durch $\dot{K}+4\dot{Cu}+4\dddot{S}+4\dot{H}$ ausgedrückt wird, und dafs nachher dieses Salz bei dem Waschen mit kochendem Wasser zu $\dot{Cu}^{15}\dddot{S}^{4}+12\dot{H}$ wird, von welchen Salzen, und namentlich von dem letzteren, ich vermuthete, dafs sie Gemenge von zweien sein könnten. Brunner hat seine Versuche erneuert, und hat gefunden, dafs das erstere stets gleich erhalten werde. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.
Kupferoxyd	38,867	4	39,440
Kali	11,831	1	11,734
Schwefelsäure	40,276	4	39,875
Wasser	9,026	4	8,951.

Die vorhergehende Untersuchung von v. Bonsdorff zeigt, wie in sehr zusammengesetzten Salzen

*) Poggend. Annal. XXXII. 221.

Verbindungen enthalten sein können, die mit den übrigen von nicht ganz übereinstimmender Natur sind. Es ist also denkbar, daſs dieses Salz aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 3 Atomen schwefelsaurem Kupferoxyd mit 3 Atomen Krystallwasser und 1 Atom Kupferoxydhydrat bestehen könne, $= K\dddot{S} + 3\dot{C}u\dddot{S}H^3 + \dot{C}uH$. Den bei dem Waschen dieses Salzes mit kochendem Wasser entstehenden unlöslichen Rückstand fand er bei verschiedenen Versuchen ungleich zusammengesetzt; er erwies sich also als ein Gemenge von zwei basischen, kalifreien Salzen, die nicht zu trennen waren.

Schweinfurter Grün.

Unter Liebig's Leitung hat Ehrmann *) das Schweinfurter Grün untersucht, jene schöne Farbe, deren Bereitung im Jahresb. 1824, p. 108., mitgetheilt wurde. Nach Ehrmann wird dieselbe folgendermaaſsen fabrikmäſsig dargestellt: 10 Theile Grünspahn werden mit so viel Wasser von + 50° bis 55° angerührt, daſs dadurch ein dünner Brei entsteht, den man zur Entfernung fremder, dem Grünspahn von seiner Bereitung her beigemengter Stoffe durch ein Haarsieb schlägt. Man bereitet sich ferner eine Auflösung von 8 Theilen arseniger Säure in 100 Theilen kochenden Wassers, und bringt diese Auflösung in einem kupfernen Kessel zum lebhaften Sieden. Derselben mischt man nun rasch den Grünspahn zu, indem man dafür sorgt, daſs das Sieden nicht unterbrochen wird. Nach einigen Minuten ist die Farbe gebildet. Wird das Sieden unterbrochen, so fällt die Farbe schmutzig aus; durch Zusatz von Essig und einige Minuten langes Sieden kann diesem abgeholfen werden. Der Niederschlag ist nun

*) Annal. der Pharm. XII. 92.

krystallinisch geworden und hat die richtige Farbe bekommen. — Da die arsenige Säure nur sehr schwer und langsam vom Wasser aufgelöst wird, so pflegt man letzterem $\frac{3}{4}$ Procent vom Gewicht der arsenigen Säure kohlensaures Kali zuzusetzen, welches nach geschehener Auflösung wieder mit Essig gesättigt wird. — Die Flüssigkeit, woraus sich die Farbe abgesetzt hat, ist sauer und enthält sowohl arsenige Säure als Kupferoxyd. Sie wird bei einer neuen Bereitung mit großem Vortheil als Lösungsmittel für die arsenige Säure angewendet.

Diese Verbindung erhält man auch, wenn man eine Auflösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd und eine Auflösung von eben so viel arseniger Säure, beide in kochendheißem Wasser, kochendheiß mit einander vermischt. Es bildet sich ein gelatinöser Niederschlag von schmutzig olivengrüner Farbe, der während des Erkaltens allmälig krystallinisch wird und eine prächtig grüne Farbe annimmt. Man pflegt ihn Wiener Grün zu nennen. Er wird schneller krystallinisch, wenn man ihn nach der Vermischung einige Minuten lang kochen läßt.

Ehrmann hält beide Arten für dieselbe Verbindung, und hat daher nur die letztere, als die reinste, zur Analyse angewendet. Diese gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kupferoxyd	31,666	4	31,243
Arsenige Säure	58,699	3	58,620
Essigsäure	10,294	1	10,135.

Die Formel für diese Zusammensetzung ist: $Cu\bar{A} + 3Cu\ddot{A}s$. Seine chemischen Verhältnisse sind: Unlöslichkeit in Wasser; Säuren, selbst Essigsäure, ziehen das Kupferoxyd aus, mit Hinterlassung der arsenigen Säure. Alkalien ziehen die Säuren aus,

mit Hinterlassung des Kupferoxyds, welches, wenn dabei die Flüssigkeit gekocht wird, von dem arsenigsauren Salz zu Oxydul reducirt wird.

Doppelsalze von Cyankupfer.

Cenedella *) hat ein Cyankupferkalium beschrieben, welches dadurch erhalten worden war, daſs in einen, unten verschlossenen Flintenlauf 1 Unze getrocknetes und gepulvertes Ochsenblut, darüber 2 Zoll hoch gröbliches Kohlenpulver, alsdann 1 Unze kohlensaures Kali, gemengt mit 2 Drachmen Kohle und 2 Drachmen Rückstand von der Destillation des essigsauren Kupferoxyds, gelegt, und der Flintenlauf bis zum Glühen erhitzt wurde, und zwar zuerst da, wo das Kali lag, alsdann allmälig nach hinten, bis sich aus der Mündung keine flüchtigen Producte mehr entwickelten. Die Masse wurde mit Wasser behandelt, und die Auflösung bis zur Salzhaut abgedampft; beim Erkalten entstanden unregelmäſsige rothe Krystalle, die durch Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Diese Krystalle sind prismatisch, blaſsroth, schmecken metallisch, scharf und nach Blausäure, werden in der Luft feucht, und zersetzen sich dabei mit Hinterlassung eines gelben Salzpulvers, welches ein anderes Cyankupferkalium zu sein scheint. Cenedella's Untersuchung läſst keinen Zweifel, daſs dieses Salz Cyan, Kupfer und Kalium enthalte; auſserdem soll es 21 Procent Wasser enthalten. Nach seiner Analyse soll es aus $\text{Cu Cy} + \text{K Cy} + \dot{H}$ bestehen; welche Zusammensetzung aber keinesweges durch die Analyse gerechtfertigt wird. — Ich übergehe im Uebrigen die Reihe von Doppelverbindungen, die mittelst dieses Salzes hervorgebracht wurden, indem diese Angaben Verworren-

heit

*) Pharm. Centralbl. 1834, No. 19. p. 289.

heit mit deutlichen Beweisen der Ungeübtheit in Anstellung chemischer Versuche verbinden.

Die Gebrüder Rogers konnten bei den oben erwähnten Versuchen kein Cyankupferkalium hervorbringen, als sie kohlensaures Kali mit Kupfer und Hausenblase brannten; sie erhielten es aber, als Kupferoxydulhydrat, unter Zusatz von Blausäure, mit Cyankalium digerirt wurde. Sie erhielten dabei eine rothe, ganz neutrale Auflösung. Ohne Zusatz von Blausäure wird dieselbe zwar roth, enthält aber freies Kali. Einmal wurde sie farblos erhalten. Durch Erwärmen wurde sie zuerst gelb und hernach farblos. Die rothe neutrale Lösung brachte mit Metallsalzen Niederschläge von anderer Farbe hervor, als die, welche mit dem von Gmelin entdeckten gelben Salz gebildet werden; z. B. in schwefelsaurem Eisenoxydul einen weifsen, in schwefelsaurem Kupferoxyd einen gelben, in salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen, und in salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, mit einem Stich ins Rothe. Mit Weinsäure konnte das Kaliumsalz nicht in ein Cyanwasserstoff-Kupfer mit sauren Eigenschaften verwandelt werden, sondern es schlug sich ein blafsrothes Cyankupfer nieder.

Jodblei.

Denot *) hat das Jodblei studirt. Das Resultat dieser Versuche ist folgendes: Das Jodblei ist in kochendem Wasser löslich, woraus es sich wieder in goldglänzenden, sechsseitigen Schuppen abscheidet. Diese Auflösung ist vollkommen farblos. Nach dem Erkalten enthält sie nur 1 Theil Jodblei auf 1235 Theile Wasser. Von kochendem Wasser braucht es nur 125 Theile. Fällt man ein Gemische von neutralem und basischem essigsauren Blei-

*) Journ. de Pharm. XXI. 1.

oxyd mit Jodkalium, so besteht der Niederschlag aus neutralem und basischem Jodblei, woraus das erstere mit kochendem Wasser ausgezogen werden kann; es bleibt dann ein citronengelbes basisches Salz zurück, welches aus 1 Atom Jodblei und 1 Atom Bleioxyd besteht, $PI + \dot{P}b$. Es enthält 1 Atom Wasser, welches erst bei ungefähr $+ 200°$ weggeht. Wird dagegen Bleiessig mit Jodkalium gefällt, so bekommt man ein blafsgelbes, in Wasser völlig unlösliches Pulver, welches $PbI + 2\dot{P}b + \dot{H}$ ist, und welches eben so schwer sein Wasser abgibt. Mit überbasischem essigsauren Bleioxyd entsteht $PbI + 5\dot{P}b$. — Durch unmittelbare Vereinigung von Jod mit Blei will Denot eine blaue Verbindung erhalten haben, die Pb^2I zu sein scheint; sie wurde aber nicht vollständig untersucht.

Analoge Versuche sind von Brandes *) angestellt worden, der jedoch fand, dafs Bleiessig die Verbindung $PbI + \dot{P}b$ gibt; wobei es aber ganz unbegreiflich bleibt, was aus dem dritten Atom Bleioxyd, womit die Essigsäure verbunden war, geworden ist, da es nicht aufgelöst bleiben konnte. Indessen hat Brandes gezeigt, dafs diese Verbindung auch entsteht, wenn das Jodblei aus einer Flüssigkeit gefällt wird, die überschüssiges essigsaures Bleioxyd enthält, wobei Essigsäure frei wird.

Chlorblei, basisches. Als auf gleiche Weise Chlorblei einige Zeit lang mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in Berührung gelassen wurde, so entstand eine entsprechende Verbindung von $PbCl + \dot{P}b$, die $2\frac{1}{2}$ Procent Wasser enthielt. Sie ist in Wasser unlöslich, und schmilzt leicht zu einem gelben, rau-

*) Annal. der Pharm. X. 269.

chenden Liquidum, das zu einer weifsen Masse erstarrt. Eben so verhielt sich Bromblei. Das Pb Br + Pb ist ein weifses Pulver, welches beim Erhitzen dunkel, und zuletzt roth und braunroth wird; dann schmilzt es und raucht. Nach dem Erkalten ist das ungeschmolzene ein gelbes Pulver, das geschmolzene eine gelblichweifse, durchsichtige Masse von Perlmutterglanz.

Bromblei, basisches.

Van der Zoorn *) hat gefunden, dafs die Krystalle von wasserhaltigem Zinkoxyd, wenn sie einer Temperatur von + 110° ausgesetzt werden, 6 Atome Wasser verlieren, das 7te aber behalten, welches erst bei einer viel stärkeren Hitze ausgetrieben wird. In Beziehung hierauf hat Graham **) zu zeigen gesucht, dafs dieses letzte Wasseratom ein wesentlicher Bestandtheil des Salzes sei, und dafs dasselbe Verhältnifs bei den schwefelsauren Salzen von Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Kalkerde (?) und Talkerde statt finde. Wird das Salz mit 1 Atom schwefelsaurem Kali verbunden, so ersetzt dieses die Stelle des Wassers, wovon das Salz nun 6 Atome aufnimmt, welche es bei + 100° oder etwas darüber mit Leichtigkeit verliert. Diese Bemerkung ist sonderbar genug, braucht aber doch nicht mehr zu beweisen, als was schon wohl bekannt ist, dafs nämlich 1 Atom mit gröfserer Kraft zurückgehalten wird, als mehrere Atome, und dafs die Verbindungs-Verwandtschaft in dem Grade abnimmt, als die Anzahl zusammengeführter Atome zunimmt.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Wackenroder ***) hat das kohlensaure

Kohlensaures Zinkoxyd.

*) Ed. Phil. Journ. XVII. 408.
**) A. a. O. p. 422.
***) Annal. der Pharm. XI. 156.

Zinkoxyd untersucht, und dabei Resultate erhalten, die mit den von mir bereits vor 17 Jahren in den Afh. i Fys. Kem. och Mineral. V. 36. mitgetheilten in einer Hinsicht übereinstimmen, in einer anderen davon abweichen. Wackenroder hat, wie ich, gefunden, dafs es sehr schwer ist, den Niederschlag von einem geringen Hinterhalt von Säure oder Alkali frei zu bekommen. Unsere Versuche stimmen auch darin überein, dafs das Salz 73 und 74 Proc. Rückstand läfst. Wir weichen aber in der dabei entwickelten relativen Menge von Kohlensäure und Wasser von einander ab. Wackenroder's Versuche leiten zu $3\dot{Zn} + \ddot{C} + 4\dot{H}$, die meinigen zu $8\dot{Zn} + 3\ddot{C} + 6\dot{H}$. Des ersteren Versuche sind mit grofser Sorgfalt angestellt und so oft wiederholt worden, dafs sie Vertrauen einflöfsen müssen. Inzwischen sind unsere analytischen Methoden verschieden. Ich habe Wasser und Kohlensäure einzeln gewogen; Wackenroder hat die Kohlensäure dem Volumen nach bestimmt, und den Verlust für Wasser genommen; den Zinkoxyd-Gehalt konnte er aber nicht mit derselben Probe bestimmen, sondern mufste dazu eine besondere Portion glühen. Bei meinen Versuchen wurde das vor dem Wägen wohl getrocknete Zinksalz in einer kleinen, vor der Lampe ausgeblasenen Retorte geglüht, und das Kohlensäuregas und Wasser durch eine mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet. W. liefs eine abgewogene Portion des Salzes, z. B. $\frac{1}{3}$ Gramm, in Salzsäure über Quecksilber steigen, und bestimmte das Volumen des entwickelten Kohlensäuregases, wobei nicht das in der Flüssigkeit aufgelöst bleibende Gas in Anschlag gebracht werden konnte. Es ist also ziemlich wahrscheinlich, dafs seine Versuche den Kohlensäuregehalt zu ge-

ring angegeben haben. Da indessen die aus meiner Analyse folgende Zusammensetzung keine rechte Formel gibt, so wiederholte ich den Versuch. 2,8665 Grm. kohlensaures Zinkoxyd, nach der p. 158. angegebenen Methode kalt bereitet, wurden bei +100° im luftleeren Raum getrocknet, in der Art, dafs nach jeder Auspumpung wasserfreie Luft eingelassen, und die Retorte unterdessen in kochendem Wasser eingesenkt gehalten wurde. Diese Quantität gab 2,8515 Grm. trocknes Salz. Es wurde in strenger, ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang anhaltender Glühhitze zersetzt, das Wasser auf die bei der Analyse von Pflanzenstoffen übliche Weise aufgefangen, und der Kohlensäuregehalt aus dem Glühungsverlust bestimmt. Ich bekam 2,0915 Grm. Zinkoxyd, 0,4545 Grm. Kohlensäure und 0,3055 Grm. Wasser. Diefs gibt folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Zinkoxyd	73,347	5	73,86
Kohlensäure	15,939	2	16,23
Wasser	10,714	3	9,91

$= 2\dot{Z}n\ddot{C} + 3\dot{Z}n\dot{H}$. Man sieht, dafs die einzige Abweichung des Versuchs in einer Portion hartnäckig anhängenden Wassers ihren Grund hat.

Schindler *) gibt von Neuem an, durch Fällung aus einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd (1 Theil krystallisirtes Salz in 4 Theilen Wasser) mit kohlensaurem Kali, ein kohlensaures Zinksalz erhalten zu haben, welches 56,2 Zinkoxyd, 27,4 Kohlensäure und 7,6 Wasser enthalte $= 3\dot{Z}n\ddot{C} + \dot{Z}n\dot{H}$; diefs ist aber offenbar wieder ein Irrthum (vergl. Jahresb. 1833, p. 148.). Ich

*) Pharm. Centralbl. 1834, No. 59. p. 938.

habe den Versuch wiederholt, und gefunden, dafs der Niederschlag ein Gemenge vom vorhergehenden Salz mit einem Doppelcarbonat von Zinkoxyd und Alkali ist.

Kaliumeisencyanid, und rothe eisenhaltige Blausäure.

In ihrer oben citirten Abhandlung haben die Gebrüder Rogers angegeben, dafs das Kaliumeisencyanid erhalten werden könne, wenn man ein Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kali in gehörigem Verhältnifs mit einer Auflösung von Cyanbarium in Wasser vermischt. Auf diese Weise mufste mit blofsem schwefelsauren Eisenoxyd das Eisencyanid für sich erhalten werden können.

Die rothe eisenhaltige Blausäure bekommt man, wiewohl nicht vollkommen rein, wenn eine Auflösung des Kaliumsalzes mit einer Lösung von Weinsäure in Alkohol vermischt wird. Es schlägt sich Weinstein nieder und das Doppelcyanür bleibt aufgelöst; am besten wendet man das Kaliumsalz, welches mit mehr Alkohol ausgefällt werden kann, in kleinem Ueberschufs an. (Vielleicht wäre es am besten, mit einer Lösung von Weinsäure das Salz als feines Pulver zu zersetzen.) Die Lösung mufs in überkleideten Flaschen vor dem Licht geschützt werden, weil sie sonst zersetzt wird und Berlinerblau absetzt.

Schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorür.

v. Bonsdorff*) hat die Bereitung des schwefelsauren Eisenoxyduls und des Eisenchlorürs näher untersucht, und die Umstände bestimmt, unter denen die Einmengung von Oxydsalz verhindert werden kann. Sie lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen: 1) Durch Auflösen von Eisen in Schwefelsäure oder Salzsäure erhält man reines

*) Poggend. Annal. XXXI. 81.

Oxydulsalz angeschossen, wenn man die Flüssigkeit vor dem Krystallisiren sauer macht. 2) In mäfsig trockner oder feuchter Luft verändert sich das krystallisirte Salz nicht, aber bei ungefähr +40° fängt es an zu verwittern und oxydirt sich dann. 3) Die Farbe des reinen Salzes ist mehr blau als grünlich. Die grüne Farbe zeigt eingemengtes Oxydsalz an. Gegen Lackmuspapier verhält sich das Oxydulsalz ganz neutral; wenn es dasselbe röthet, so enthält es Oxydsalz. 4) Auch das Chlorür ist blau. Es läfst sich nur in trockner Luft verwahren; aber in solcher, worin sich der Vitriol am besten erhält, verwittert es und oxydirt es sich. Es enthält 36½ Proc. oder 4 Atome Wasser.

Phosphorsaures Ammoniak-Eisenoxydul.

Otto *) hat einige phosphorsaure und arseniksaure Metall-Doppelsalze beschrieben. *Phosphorsaures Eisenoxydul-Ammoniak;* es entsteht, wenn eine oxydfreie Lösung von einem Eisenoxydulsalz mit einer gekochten, von Luft befreiten Auflösung von phosphorsaurem Natron vermischt wird; diese Vermischung geschieht, während die letztere Auflösung noch warm ist, in einer Flasche, die man fast damit anfüllt, worauf man sogleich etwas kaustisches Ammoniak zusetzt, so dafs die Flüssigkeit beim Umschütteln schwach danach riecht; alsdann verkorkt man die Flasche. Es versteht sich, dafs das Natronsalz im Ueberschufs vorhanden sein mufs. Ein Zusatz von einem schwefligsauren Salz erhält das Eisen auf seiner niedrigeren Oxydation. Nach einer Weile verwandelt sich der Niederschlag in krystallinische Schuppen, die leicht zu Boden sinken. Man nimmt ihn auf das Filtrum, wäscht ihn einige Mal mit gekochtem Wasser aus, und trocknet ihn im

*) Journ. für pract. Ch. II. 410.

luftleeren Raum. Er ist farblos und glänzend, bekommt aber gewöhnlich einen grünlichen Stich. In der Luft ist er unveränderlich, in kochendem Wasser und in Alkohol unlöslich; löslich in Säuren. Seine Zusammensetzung kann durch $Fe^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + NH^3 + 3\dot{H}$ ausgedrückt werden. Es glückte nicht, ein entsprechendes arseniksaures Salz hervorzubringen.

Phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak.

Durch Fällung einer Lösung von Manganchlorür mit ammoniakhaltigem phosphorsauren Natron brachte Otto ein basisches Doppelsalz in Gestalt eines krystallinischen, röthlichweifsen Pulvers hervor. Es verhielt sich wie das vorhergehende, und es bestand aus $\dot{M}n^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + NH^3 + 12\dot{H}$.

Nimmt man zur Bereitung dieses Salzes frisch geglühtes phosphorsaures Natron, und erhitzt die Flüssigkeit mit dem Niederschlag, so verwandelt er sich nach einer Weile in ein weifses, krystallinisches Pulver von anderen Eigenschaften. Zuerst ist er weifs, mit einem unbedeutenden Stich ins Rothe. Er gleicht im Uebrigen in seinem Verhalten dem eben genannten; während aber dieser nach dem Glühen eine neutrale Masse zurückläfst, so hinterläfst der auf die zuletzt erwähnte Art bereitete eine saure. Bei der Analyse ergab sich für dieses Salz folgende Zusammensetzung:

Manganoxydul	21,920
Natron	9,585
Ammoniak	5,278
Phosphorsäure	43,863
Wasser	19,354,

oder nach Atomen: $\dot{N}a + NH^3 + 2\dot{M}n + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 7\dot{H}$. Das heifst, es besteht aus 2 neutralen Doppelsalzen von der Phosphorsäure-Modification, wel-

che man Pyrophosphorsäure genannt hat, nämlich $\dot{Na}\dot{Mn}\overset{.....}{\bar{P}}\dot{H}^3 + \bar{N}H^4\dot{Mn}\overset{.....}{\bar{P}}\dot{H}^3$.

Algaroth-Pulver.

Johnston *) hat das Algaroth-Pulver analysirt. Er löste Schwefelantimon in Salzsäure auf, vermischte diese Lösung mit dem 30fachen Volumen Wassers, und liefs das Ganze einige Tage lang stehen, bis der Niederschlag krystallinisch geworden war. Johnston hält es für entschieden, dafs er in diesem Zustande eine bestimmte Verbindung sei. Durch die Analyse fand er darin Antimon 76,6, Chlor 11,32 und Sauerstoff 12,08, und berechnet hiernach die Zusammensetzung zu $2\bar{Sb}\bar{Cl}^3 + 9\dddot{\bar{Sb}}$. Bekanntlich hat Phillips schon früher eine Analyse davon gemacht, und seine Zusammensetzung $= \bar{Sb}\bar{Cl}^3 + 2\dddot{\bar{Sb}} + 3\dot{\bar{H}}$ gefunden (Jahresb. 1832, p. 191.); Duflos dagegen fand $\bar{Sb}\bar{Cl}^3 + 5\dddot{\bar{Sb}}$ (Jahresbericht 1835, p. 160.), welcher Zusammensetzung sich das Resultat von Johnston nähert.

Chlorchrom.

Gregory **) hat eine einfache Methode angegeben, um das Chromchlorid in seiner rosenfarbenen Modification hervorzubringen. Man vermischt nämlich Chlorschwefel mit der bekannten flüssigen Verbindung des Superchlorids mit Chromsäure. Unter heftiger Gasentwickelung setzt sich das rosenfarbene Chlorid ab. Ein Theil der Chromsäure wird hierbei vom Schwefel zu Metall reducirt, das sich mit Chlor verbindet. Zufolge einer Analyse war das rosenfarbene Chlorid $\bar{Cr}\bar{Cl}^3$. Was das entwickelte Gas war, findet man nicht angegeben.

Cyanchrom.

Wird zu einer Auflösung von sogenanntem Chromalaun eine Auflösung von Cyankalium ge-

*) Ed. New. Phil. Journ. XVIII. 41.
**) Journ. de Pharm. XX. 413.

mischt, so entsteht, nach den Gebr. Rogers, ein Niederschlag, der anfangs schleimig und grauweifs ist, sich aber bald, in Gestalt eines grünlichen Pulvers ansammelt. Dieses ist Chromcyanid. In Wasser ist es nicht löslich; aus seiner Auflösung in verdünnter Salpetersäure wird durch salpetersaures Silber Cyansilber gefällt. Chromoxydhydrat wird nicht von Cyankalium aufgelöst; setzt man Blausäure hinzu, so wird das Hydrat rothbraun, und etwas davon löst sich in Cyankalium auf, ohne dafs aber dessen alkalische Reaction verschwindet.

Zur chemischen Analyse. **Bestimmung sehr geringer Mengen von in der Luft befindlichen brennbaren Stoffen.**

Boussingault*) hat einen Versuch gemacht, zu bestimmen, ob brennbare Körper der Luft gasförmig beigemengt sind. Bekanntlich scheint zuweilen die Luft einen sehr bedeutenden Einflufs auf den allgemeinen Gesundheitszustand zu haben, und zwar auf eine Weise, dafs dieser Einflufs nicht aus Veränderlichkeiten ihrer gewöhnlichen Bestandtheile zu erklären sein dürfte. Er mufs dann in ungewöhnlichen, in die Luft abgedunsteten Stoffen begründet sein. Dafs übrigens viele der Art in der Luft enthalten sein können, ist keinem Zweifel unterworfen. Zuweilen sind sie durch den Geruchssinn zu entdecken; so bemerkt der Seefahrer, wenn er sich Ceylon nähert und der Wind landwärts kommt, schon auf mehrere Meilen in der See den Wohlgeruch der Vegetation dieser Insel. Der Geruch ist in dieser Hinsicht nichts Anderes als ein Reagens für die der Luft beigemengten gasförmigen Stoffe. Boussingault's Versuche hatten nun zum Endzweck, solche Stoffe zu verbrennen und das Wasser zu bekommen, welches aus ihrem Wasserstoff gebildet wird. Der Gang seiner Versuche ist

---

*) L'Institut 1834, No. 67.

in der Kürze folgender: Die Luft wird, zur Entfernung aller Feuchtigkeit, durch ein Rohr geleitet, in welchem sich mit Schwefelsäure befeuchteter Asbest befindet; dann geht sie in eine mit calcinirten Kupferdrehspähnen gefüllte Glasröhre, die glühend gehalten wird, und von da wieder in eine Röhre, die Asbest und Schwefelsäure enthält, gewogen ist, und deren Gewichtsvermehrung während des Versuchs bestimmt wird. Was sie an Gewicht gewonnen hat, ist Wasser, gebildet durch Verbrennung des für die Zusammensetzung der Atmosphäre fremden Stoffes. Durch 12, im Laufe der Monate April und Mai 1834 auf diese Weise angestellte Versuche, fand er, dafs in Paris die Luft eine Quantität Wassers gab, welche 5 bis 13 Hunderttausendtheile ihres Volumens Wasserstoffgas entsprach. — Untersuchungen der Art sind sehr wichtig. Natürlicherweise ist die eben erwähnte eine von denen, welche noch den Unvollkommenheiten des Anfangs angehören. Fortgesetzte Versuche werden den Weg zu zweckmäfsigeren Verfahrungsweisen angeben. Hier z. B. ist wohl schwerlich anzunehmen, dafs nicht die Schwefelsäure die Eigenschaft besitze, mit dem Wasser auch noch andere Stoffe zu condensiren. Wir wissen, dafs sie z. B. Kohlenwasserstoffgas einsaugt. Wahrscheinlich ist sie also wohl nicht unter allen Umständen eine zur Aufnahme der Luftfeuchtigkeit geeignete Substanz. Geschmolzenes, pulverförmiges Chlorcalcium, von dem der feinste Staub abgesiebt worden ist, dürfte wohl die Absorption des Wassers vollständig vollbringen, ohne dabei die Eigenschaft zu haben, andere Substanzen zu absorbiren, da das Wasser in fester Form daran gebunden wird. Ferner kann es nicht schwer sein, gerade so wie bei einer vegetabilischen Analyse, die

Kohlensäure aufzusammeln und ihre Quantität mit derjenigen zu vergleichen, welche aus einer gleichen Portion Luft erhalten wird, worin keine Verbrennung veranlafst worden ist, zumal wenn man durch gehörige Vorrichtungen die Operation beliebig langsam gehen lassen kann.

Durch Versuche hat Chevallier *) angeblich gefunden, dafs die Luft in und um Paris Ammoniak und Stoffe organischen Ursprungs enthalte. Man findet sie in dem Wasser, welches sich im tropfenförmigen Zustand auf kalte Körper absetzt. Zuweilen findet man Schwefelammonium darunter.

Ueber die Anwendung kohlensaurer Erden zur chemischen Analyse.

Von Demarcay **) sind recht gute Angaben mitgetheilt worden über die Zuverlässigkeit der im Jahresb. 1833, p. 164., angegebenen Methode, vermittelst kohlensaurer Erden, z. B. Eisenoxyd niederzuschlagen, ohne gleichzeitige Fällung von Eisenoxydul, deren Zuverlässigkeit in gewissen Fällen anerkannt, in anderen weniger sicher befunden worden ist. Demarcay hat gefunden, dafs die kohlensauren alkalischen Erden eine vollständige und sichere Scheidung der Oxyde von Eisen, Chrom, Wismuth, Zinn, Quecksilber (auch des Oxyduls), von den Oxydulen von Mangan, Eisen, Zinn und Cerium, so wie von den Oxyden von Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei bewirken, sobald nämlich keine Wärme angewendet wird; dafs aber beim Erhitzen des Gemisches, selbst nur bis zu $+60^{\circ}$, die Oxyde von Kupfer, Zink, Kobalt und Nickel, so wie die Oxydule von Mangan und Eisen, in allmälig zunehmender Menge und ungefähr in der genannten

---

*) L'Institut 1834, No. 75.

**) Annales de Ch. et de Ph. LV. 398.

Ordnung, niederfallen, aber ohne daſs, im Falle sie gemischt sind, eines von ihnen allein abgeschieden wird, sondern nur in ungleichen relativen Quantitäten in ungleichen Perioden. Nachdem nun festgestellt war, daſs die kohlensauren Erden ohne Erhitzen mit Sicherheit angewendet werden können, entstand die Frage; welcher soll man sich vorzugsweise bedienen. Fuchs, und nach ihm mehrere andere Chemiker, wendeten den kohlensauren Kalk an, allein die Einmischung dieser Erde, sowohl in den Niederschlag als in die Auflösung, bieten in Betreff ihrer Abscheidung aus beiden Schwierigkeiten, die zu berücksichtigen sind. Mit der kohlensauren Baryterde ist dieſs nicht der Fall; aus der Auflösung fällt man sie mit Schwefelsäure, und aus dem Niederschlag zieht man das gefällte Metalloxyd mit Schwefelsäure aus; oder auch man löst das Gemenge in Salzsäure auf und fällt die Baryterde mit Schwefelsäure. Da sich das kohlensaure Bleioxyd noch viel leichter als die kohlensaure Baryterde wegschaffen läſst, so verdient es in allen Fällen, wo es anwendbar ist, den Vorzug; dieſs ist jedoch auf die Fälle beschränkt, wenn die Flüssigkeit keine anderen Säuren enthält, als solche, welche mit dem Bleioxyd lösliche Salze geben. Aus Auflösungen in Salzsäure, zumal bei länger fortgesetzter Wirkung des kohlensauren Bleioxyds, wird nebst dem Eisenoxyd auch etwas, wiewohl nur unbedeutend, von anderen Oxyden gefällt. Wenigstens habe ich dieſs bei dem Ceroxydul so gefunden. Bleiessig ist ebenfalls anwendbar, fällt aber doch mehr als das kohlensaure Blei. Indessen bin ich überzeugt, daſs, nach richtig geprüfter Anwendbarkeit, der Bleiessig ein sehr werthvolles Fällungsmittel werden wird.

Nach Demarcay scheidet die kohlensaure Ba-

ryterde das Eisenoxyd auch von ihrer Verbindung mit Thonerde.

Ferner fand er, dafs dieselbe das Wismuthoxyd vom Kupferoxyd und Bleioxyd trennt, welche beide aufgelöst bleiben. Quantitativ Bleioxyd und Wismuthoxyd von einander zu trennen, ist bis jetzt ein nicht gelöstes Problem gewesen, denn die von A. Stromeyer (Jahresb. 1834, p. 150.) angegebene Methode entspricht, nach den Versuchen von Frick *), nicht dem Endzweck, denn es bleibt Bleioxyd mit dem Wismuthoxyd ungelöst.

Auf gleiche Weise scheidet er Zinnoxyd von Zinnoxydul; Antimonoxyd von Bleioxyd und Zinnoxydul.

Kommen Eisenoxyd und Chromoxyd in derselben Flüssigkeit aufgelöst vor, so wird Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis das Eisensalz zu Oxydulsalz reducirt ist, und das Chromoxyd dann mit kohlensaurem Baryt gefällt.

Die beiden Oxyde des Quecksilbers werden durch dasselbe Salz von anderen Oxyden geschieden, die ebenfalls durch Schwefelwasserstoff gefällt werden würden. — Diese Angaben sind, wie mir scheint, von grofsem Werth für alle, welche sich mit analytischer Chemie beschäftigen.

Vergebens versuchte es Demarcay, zuverlässige Methoden zur Scheidung von Zinkoxyd, Nickeloxyd und Kobaltoxyd aufzufinden.

v. Kobell **) hat diese Erfahrung, dafs bei der Fällung mit kohlensauren Erden keine Wärme angewendet werden darf, bestätigt gefunden; denn bei Anwendung von Wärme wird auch das Eisen-

---

*) Poggend. Annal. XXXI. 536.

**) Journ. für pract. Ch. I. 81.

oxydulsalz zersetzt, was ihn bei seiner Analyse des Magneteisens zu den unrichtigen Resultaten führte, die im Jahresb. 1833, pag. 180., mitgetheilt worden sind.

Ameisensäure zur Trennung der beiden Eisenoxyde.

Um Eisenoxyd von Eisenoxydul zu trennen, und im Allgemeinen um Eisenoxyd allein zu fällen, gibt Döbereiner *) folgenden Weg an, der versucht zu werden verdient: man vermischt die neutralisirte Auflösung mit ameisensaurem Natron und erhitzt zum Kochen, wobei basisches ameisensaures Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Nach dem Trocknen gibt es bei der Destillation eine stark concentrirte Ameisensäure.

Trennung von Talkerde und Alkali.

Bekanntlich stöfst man bei Mineral-Analysen nicht selten auf Schwierigkeiten, um recht genau Talkerde und Alkali von einander zu trennen. Gewöhnlich verwandelt man sie in Chlorüre, dampft ab und glüht; aber das Chlormagnesium wird dabei um so unvollständiger zersetzt, je mehr Chloralkali dabei ist, womit es ein Doppelsalz bilden kann. H. Rose **) schreibt vor, das Gemische gelinde zu glühen, und während dessen zu wiederholten Malen kleine Stücke von kohlensaurem Ammoniak einzuführen, welches die Bildung von Salmiak veranlafst; man legt dabei den Deckel auf, um so lange als möglich das Gas zurückzuhalten und um die Verdampfung des alkalischen Chlorürs zu verhüten, welches bei starkem Feuer in offenen Gefäfsen leicht statt findet. Das Chlorkalium ist nämlich flüchtiger als das Chlornatrium, und Chlorlithium steht in dieser Hinsicht zwischen beiden. — Auch ich habe mich mit Erfolg dieser Methode bedient. Ich bewerk-

*) Journ. für pract. Ch. I. 371.

**) Poggend. Annal. XXXI. 129.

stellige sie so, dafs ein Filtrum von bekanntem Gewicht zusammengedrückt, mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak getränkt, und vorsichtig auf die glühende Masse gelegt, und der Tiegel alsdann mit dem Deckel bedeckt wird. Hierdurch wird das Chlormagnesium sowohl mit Wasser als mit Ammoniak versehen, indem zugleich die Entwickelung beider so langsam geschieht, dafs die Zersetzung vor sich gehen kann. Bei geringem Gehalt an alkalischem Salz reicht schon das Wasser allein aus. Bei gröfserem habe ich es nöthig gefunden, auf die erkaltete Masse Wasser zu giefsen und von Neuem einzutrocknen, weil das Alkalisalz, welches vorher den Zutritt zum Chlormagnesium mechanisch verhinderte, sich dabei in kleinen Würfeln abscheidet, und bei erneuertem Glühen wird dann die Zersetzung vollständig. Die Kohle vom Filtrum liegt nachher in Gestalt des Papiers auf der Masse. Entweder kann man sie verbrennen lassen und ihre Asche abziehen, oder sie, wie ich es gewöhnlich thue, abnehmen, worauf man den kleinen Fleck, der sich in der Masse befestigt hat, wegbrennt.

Liebig *) gibt eine andere Methode an, nämlich folgende: Man verbindet die Basen mit Schwefelsäure, macht die Lösung neutral und fällt sie mit einer Lösung von Schwefelbarium. Da die erste Schwefelungsstufe des Magnesiums, MgS, in Wasser unlöslich ist, so schlägt sie sich mit dem schwefelsauren Baryt nieder, woraus nachher die Talkerde mit Säure ausgezogen werden kann, und in der Auflösung bleibt das Schwefelalkali mit dem Ueberschufs von Schwefelbarium.

Bei

*) Annalen der Pharm. XI. 255.

Trennung von Talkerde, Nickeloxyd und Kobaltoxyd.

Bei Analysen, wo Talkerde in Verbindung mit Kobalt und Nickel vorkommt, ist es sehr schwierig, diese Körper quantitativ von einander zu scheiden. Vielleicht kennen wir hierzu noch keinen völlig sicheren Weg. Bei einer Analyse von Meteoreisen, über die ich nachher berichten werde *), zeigten sich bei den gewöhnlichen Trennungsversuchen von Kobalt und Nickel Erscheinungen, welche auf eine fremde Einmischung deuteten, und diese war Talkerde. Im Allgemeinen hat man den Umstand nicht beachtet, dafs das Schwefelmagnesium nicht ohne einen Ueberschufs an Schwefel oder ohne Schwefelwasserstoff in Wasser löslich ist, und dafs das Schwefelmagnesium sich sehr leicht wieder vom Schwefelwasserstoff trennt, und in Gestalt einer weifsen, schleimigen Masse abscheidet. Will man folglich mit Ammonium-Sulfhydrat Nickel und Kobalt niederschlagen, so fällt mit diesen sehr viel und oft alles Schwefelmagnesium nieder. Da in ihrem Verhalten zu Säuren und Fällungsmitteln die Talkerde den Oxyden von Nickel und Kobalt gleicht, und sich nicht durch ihre Farbe verräth, so kann man ihre Gegenwart leicht übersehen; aber in einer gemischten Auflösung von diesen Metallen und von Talkerde, welche man zur Trockne verdunstet hat, so dafs sie keine überschüssige Säure enthält, gibt Ammoniak, im Ueberschufs zugesetzt, einen grünen Niederschlag und eine blaue Auflösung. Ersterer sieht ganz wie Nickeloxyd aus, er ist aber eine Verbindung von Kobaltoxyd mit Talkerde, welche in Berührung mit der Luft nicht braun wird, wie es mit dem grünen Kobaltoxyd allein der Fall ist. Enthält aber die Flüssigkeit vor dem Zusatze des

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1834, p. 115.

Ammoniaks entweder freie Säure oder ein Ammoniaksalz, so wird jene Verbindung nicht niedergeschlagen, denn sie ist in einer Salmiakauflösung auflöslich. Will man dann mit kaustischem Kali das Nickeloxyd ausfällen, so fällt Kobalt-Talkerde mit derselben Farbe nieder, und es hängt dann von der Menge der Talkerde ab, ob noch etwas oder kein Kobaltoxyd in der Lösung zurückbleibt. Man ersieht hieraus die Unanwendbarkeit der Phillips'schen Methode bei Gegenwart von Talkerde. Die meiste Talkerde nimmt man von diesen Oxyden auf die Weise weg, dafs man sie in Salpetersäure auflöst, zur Trockne abraucht, und die Masse bei einer Temperatur erhitzt, die noch nicht bis zum sichtbaren Glühen geht. Dadurch bekommt man die Metalle in Superoxyde verwandelt, und die Talkerde läfst sich alsdann mit sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure ausziehen. Ich ziehe letztere vor, weil man die Lösung blofs zur Trockne abzurauchen und zu glühen braucht, um die an ihrer weifsen Farbe und ihrer alkalischen Reaction erkennbare Talkerde zu bekommen. Inzwischen ist diese Scheidungsmethode nicht absolut, und es hält schwer, aus den Oxyden alle Talkerde auszuziehen, ohne zugleich auch etwas von jenen aufzulösen.

Trennung von Nickeloxyd und Kobaltoxyd.

Zu den beiden früher bekannten Trennungsmethoden von Nickel- und Kobaltoxyd, nämlich der eben erwähnten und der bekannten Laugier'schen mit Oxalsäure und Ammoniak, hat Persoz noch eine dritte hinzugefügt, analog der letzteren, aber, wie es scheint, bedeutend wohlfeiler. Man löst geglühte Phosphorsäure (Graham's Metaphosphorsäure) in Wasser auf und mischt sie zu der Auflösung der beiden Oxyde in Salzsäure oder Salpetersäure, in der Menge ungefähr, dafs die Oxyde

dadurch in Metaphosphate verwandelt werden können, worauf man Ammoniak im Ueberschufs zusetzt. Beim freiwilligen Verdunsten des Ammoniaks schlägt sich ein anfangs graugrünes, später schön grünes, basisches Doppelsalz von Nickeloxyd nieder, und in der Auflösung bleibt das Kobaltsalz mit schön rother Farbe zurück.

Auf gleiche Weise können Wismuthoxyd und Kadmiumoxyd von einander getrennt werden. Das Wismuthsalz ist in Ammoniak unlöslich, das Kadmiumsalz ist darin löslich.

Trennung von Uranoxyd von anderen in Ammoniak löslichen Oxyden.

Persoz *) gibt ferner an, dafs das Uranoxyd, gemengt mit einem der 3 in Ammoniak löslichen Oxyde, nämlich Zink-, Kobalt- oder Nikkeloxyd, leicht allein gefällt werden kann, wenn man das Gemenge der Oxyde in Salpetersäure auflöst und in die neutrale Auflösung Bleiessig tropft, dessen überschüssige Basis das Uranoxyd ausfällt. Es ist klar, dafs kohlensaures Bleioxyd dasselbe bewirkt.

Trennung von Quecksilber und Kupfer.

Zur Trennung von Quecksilberoxyd und Kupferoxyd hat v. Bonsdorff **) folgende Methode angewendet: Man fällt die Auflösung der Oxyde in Salzsäure mit kaustischem Kali, setzt dann Ameisensäure hinzu, und stellt das Gemische in eine Temperatur, die bis zu + 70°, aber nicht über + 80° geht. Nach einigen Stunden hat sich das Kupferoxyd aufgelöst und das Quecksilber in Gestalt von Chlorür abgeschieden, welches nun gesammelt und gewogen werden kann. Beim Kochen bekommt man reducirtes Quecksilber, wovon sich etwas mit den Dämpfen verflüchtigen würde.

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 333.

**) Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1834, p. 89.

Trennung von Kupferoxyd und Zinkoxyd.

H. Rose*) hat gezeigt, dafs das Zinkoxyd vom Kupferoxyd nicht durch Ausziehung mit kaustischem Kali getrennt werden kann, und dafs die einzige sichere Methode die Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoffgas aus einer sehr sauren Auflösung ist.

Entdeckung von salpetersaurem Natron in Salpeter.

Meyer**) gibt folgende Methode an, um im Salpeter einen Gehalt von salpetersaurem Natron zu entdecken, eine Untersuchung, die nun vorkommen kann, seitdem man die Verfälschung des zum Schiefspulver bestimmten Kalisalpeters mit dem viel wohlfeileren Natronsalpeter zu befürchten hat. Ob im Salpeter ein Natronsalz enthalten sei, findet man schon durch einen Reactionsversuch, auf die Weise, dafs man den Salpeter vor dem Löthrohr in dem Oehr eines Platindraths schmilzt, indem man ihn vor die Spitze der Flamme hält. Reiner Kalisalpeter, oder ein solcher, der nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Procent Natronsalpeter enthält, gibt dann auf der anderen Seite einen violetten Lichtkegel; geht aber der Gehalt an Natronsalpeter bis zu 1 Procent, so ist der Lichtschein rein gelb, wie von blofsem Natronsalpeter. Um die Quantität von salpetersaurem Natron zu bestimmen, wird die Salpetersäure mit Schwefelsäure ausgetrieben, das Salz durch Glühen neutral gemacht, in Wasser aufgelöst und mit Chlorbarium gefällt. Je natronhaltiger es ist, um so mehr schwefelsauren Baryt bekommt man. Alles, was dieser mehr als 115 Procent vom Gewicht des Salzes beträgt, kommt auf den Natrongehalt. Wird dann der Ueberschufs über 115 mit 0,21 dividirt, so bekommt man die Procente des salpetersauren Natrons.

---

*) Journ. für pract. Ch. III. 198.

**) A. a. O. III. 333.

Quantitative Scheidung von Jod und Chlor.

Zur quantitativen Scheidung von Jod und Chlor gibt H. Rose *) folgende Methode an: Man fällt beide zusammen mit Silbersalz, schmilzt den Niederschlag und wiegt ihn. Ein Theil davon wird, zur Austreibung des Jods, in einem Strom von Chlorgas geschmolzen und dann gewogen. Er wiegt nun weniger als zuvor; der Gewichtsunterschied verhält sich zur Menge des ausgetriebenen Jods, wie sich der Gewichtsunterschied zwischen 1 Atom Jod und 1 Atom Chlor verhält zum Gewicht von 1 Atom Jod. Rose gibt auſserdem die Vorschrift, das entstandene Chlorjod in einer Natronlösung aufzufangen, wobei sich jodsaures Natron bildet, welches mit Alkohol vom chlorigsauren Natron und Chlornatrium geschieden wird.

Diese Operation läſst sich, wie mir scheint, mit gleicher Sicherheit invertiren. Das gemengte Silbersalz wird in der Schale, worin man es geschmolzen hat, reducirt, auf die Weise, daſs man es mit Wasser übergieſst und ein Stückchen destillirtes Zink oder reines Eisen darauf legt. Nach 24 Stunden ist die Reduction erfolgt. Mit einigen Tropfen Salzsäure macht man die Flüssigkeit sauer. Das Silber löst sich nun vollständig von der Schale ab; man zerkrümelt es und kocht es aus, zuerst mit saurem und dann mit reinem Wasser, glüht es und wiegt es. Darauf berechnet man, wie viel Chlor zu seiner Sättigung erforderlich ist, nimmt den Unterschied von diesem und dem Verlust des Silbers, und rechnet auf gleiche Weise. Aus der jodhaltigen Lösung erhält man nach dem Verdunsten zur Trockne und Erhitzen mit Braunstein das Jod sublimirt. Ich führe dieſs an, nicht als eine Verbesserung von

*) Poggend. Annal. XXXI. 583.

Rose's Methode, sondern nur als eine Abänderung derselben.

Entdeckung des Arseniks bei gerichtlichen Untersuchungen.

Taufflieb *) hat zur Ausziehung des Arseniks aus animalischen Flüssigkeiten Vorschriften gegeben, die mir alle Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen. Die Flüssigkeit, die man im Verdacht hat, dafs sie arsenige Säure aufgelöst oder eingemengt enthalte, wird mit einer Auflösung von Zinkoxyd in kaustischem Kali behandelt; durch diese Auflösung wird die Masse coagulirt; das Zinkoxyd scheidet die organischen Stoffe ab, und die arsenige Säure bleibt im Kali aufgelöst. Nach seiner Angabe erreicht man denselben Zweck, wenn man die Flüssigkeit zuerst mit Zinkvitriol und hernach mit kaustischem Kali im Ueberschufs versetzt. Man filtrirt die alkalische Flüssigkeit ab, macht sie mit Salzsäure stark sauer und leitet Schwefelwasserstoffgas hinein. Ist der Arsenikgehalt gering, so mufs die Flüssigkeit, damit er sich sammle und abscheide, erhitzt werden. Nachdem man das Schwefelarsenik gesammelt und getrocknet hat, legt man es in eine gewöhnliche Reductionsröhre und schmilzt es in dem Ende fest. Darüber drückt man ein wenig echtes Blattsilber ein. Indem man dieses glühend macht und das Schwefelarsenik dampfförmig darüber geht, entsteht Schwefelsilber, und das Arsenik wird reducirt und setzt sich weiter vorn in der Röhre ab. Hierbei ist es jedoch nöthig, dafs ein Ueberschufs von Silber vorhanden sei, denn das Silber-Sulfarseniat verträgt Glühhitze, ohne sein Schwefelarsenik zu verlieren, aber ein Ueberschufs von Silber reducirt das letztere.

---

*) Journ. de Pharm. XX. 392.

Löthrohr, Silberprobe damit.

Plattner*) hat eine ausführliche Abhandlung über die Anwendung des Löthrohrs zum Probiren der Erze, mit besonderer Rücksicht auf die quantitative Bestimmung ihres Metallgehalts, mitgetheilt. Besonders sind es die Silberproben, die mit einiger Zuverlässigkeit auf diesem Wege gemacht werden können. Der Versuch wurde zuerst von Harkort ausgeführt, scheint aber von Plattner sehr ausgedehnt und verbessert worden zu sein. Ich kann hier natürlicherweise nicht in das Einzelne gehen, und muſs auf die Abhandlung selbst verweisen.

Chemische Geräthschaften. Unverbrennliches Filtrum.

Zum Filtriren von solchen Substanzen, welche das Papier zerstören, wie z. B. Chromsäure, Mangansäure, Chlorsäure, schlägt Joſs**), als sehr zweckmäſsig, Papier aus Amiant oder Asbestgewebe vor. Man kann unaufhörlich dasselbe Filtrum brauchen, indem man durch Säuren und gelindes Glühen die darauf gebliebenen Substanzen wegnimmt. Beim Filtriren gröſserer Mengen legt er in die Röhre des Trichters einige Glasstückchen und breitet darüber Asbest aus, wodurch dann filtrirt wird.

Löcher und Schraubengänge in Glas zu bohren.

Albrecht***) hat zum Bohren in Glas eine Methode angegeben, die für den practischen Chemiker öfters von der gröſsten Wichtigkeit sein kann. Man tropft auf die Stelle, wo ein Loch gebohrt werden soll, einen Tropfen Terpenthinöl und legt ein Stückchen Campher hinein. Man bohrt nun das Loch vermittelst eines an den Schaft eines Drillbohrers befestigten harten Grabstichels oder einer spitz geschliffenen dreiseitigen Feile. Ich habe mich selbst

---

*) Journ. für pract. Ch. III. 417. Der Titel des Werks ist: Die Probirkunst mit dem Löthrohr etc. von C. F. Plattner.

**) Journ. für pract. Ch. I. 126.

***) Kastner's Archiv für Ch. u. Meteor. VIII. 382.

davon überzeugt, wie aufserordentlich leicht und schnell auf diese Art das Glas durchbohrt wird. Mittelst passender Apparate können in die Oeffnung auch Schraubengänge gezogen werden; man schafft sich Patricen von 3 verschiedenen Gröfsen an. Verdicktes Terpenthinöl thut dieselbe Wirkung wie Terpenthinöl und Campher; aber reines Terpenthinöl wirkt nicht in gleichem Grade. Keine anderen Flüssigkeiten, welche Albrecht versuchte, übten diese Wirkung aus. Dieser Einflufs von Terpenthinöl und Campher möchte gegenwärtig nicht genügend zu erklären sein, aber offenbar kann er für jede Art der Glasschleiferei von grofsem Nutzen werden.

Chemische Formeln.

Bei den jährlichen Naturforscher-Versammlungen, die man in England zu halten angefangen hat, ist jedes Mal die Erfindung eines besseren Systems von chemischen Bezeichnungen oder Formeln, als das von mir angewendete ist, zur Sprache gekommen. Zwar ist noch keines der Art in Vorschlag gekommen; allein es steht zu vermuthen, dafs was mit vereinten Kräften von so ausgezeichneten Männern zu Stande gebracht wird, den von mir gemachten Versuch bei weitem an Vollkommenheit übertreffen werde. Inzwischen dürfte zu bemerken sein, dafs keine Vereinigung von Mehreren zu einem Resultat führen wird, bevor man nicht über den Endzweck dieses Bezeichnungssystems überein gekommen ist.

Mit den Formeln, die ich anwende, bezwecke ich, auf die kürzeste und klarste Weise eine theoretische Ansicht von der Zusammensetzung eines zusammengesetzten Körpers darzustellen; so z. B. sind folgende Formeln alle für den Aether: $C^4H^{10}O$, $C^4H^{10}+O$, $2C^2H^5+O$, $2C^2H^4+H^2O$. Eine jede drückt eine Zusammensetzungsansicht aus, wel-

che sogleich von dem, welcher sich mit der Bezeichnungsweise bekannt gemacht hat, begriffen wird, und man versteht im Augenblick, was vielleicht nicht so klar in einer oder mehreren Zeilen mit Worten hätte ausgeführt werden können. Dafs inzwischen nicht Alle diefs als den Zweck der Formeln ansehen, schliefse ich aus einer Antwort, die Whewell *) auf die im Jahresb. 1833, p. 168., in Betreff seiner Formeln von mir gemachten Bemerkungen gegeben hat. »Berzelius,« sagt er, »betrachtet seine Formeln nur als eine kurze und klare Ausdrucksweise seiner eigenen Meinung von verschiedenen Zusammensetzungen. Ich glaube, dafs die chemischen Formeln noch mehr können, — sie sollen nämlich die Analyse ausdrücken, ohne Jemand's Meinung über die Zusammensetzungsart zu adoptiren, und sollen zeigen, wie ungleiche Analysen und ungleiche Zusammensetzungsansichten zu einander in einer nothwendigen Beziehung stehen. Diefs kann nur vermittelst der Anwendung algebraischer Formeln geschehen, die nach den Regeln dieser construirt sind. Für den von Berzelius beabsichtigten Zweck ist das Pluszeichen eine unnöthige und überflüssige Verletzung der Analogie.« Whewell fügt hinzu, dafs es keine Kunst sei, einfache Formeln zu machen. In Betreff der Vergleichung (a. a. O.) zwischen seiner Formel für den Granat und der von mir dafür gebrauchten mineralogischen, sagt er: »wer sich damit begnügen will, noch etwas weniger auszudrücken als Berzelius, könnte eine noch einfachere Formel »entdeckt,« und den Granat mit dem einfachen Buchstaben g bezeichnet haben.« Ich darf bemerken, dafs ich mit Interesse erwarte, was in diesem

*) L. and E. Phil. Mag. IV. 9.

Falle ein überlegenes Urtheil zum Nutzen der Wissenschaft hervorzubringen vermag, indem ich diefs stets mit Vergnügen benutzen werde.

Indessen, so lange noch kein neues System zu Stande gebracht, und so lange das von mir vorgeschlagene ziemlich allgemein gebraucht ist, möge es mir gestattet sein, einige Worte gegen unnöthige Abänderungen desselben zu äufsern. Es ist klar, dafs die bequeme Anwendbarkeit dieser Bezeichnungen hauptsächlich darauf beruht, dafs sie von Allen gleich gebraucht, dafs nicht die für die einfachen Körper angewendeten Anfangsbuchstaben vertauscht werden, je nachdem die Namen der Körper in den einzelnen Sprachen mit anderen Buchstaben anfangen, dafs man die Zusammenstellungsweise und die Stellungen der Zahlen nicht variirt, etc.; diefs ist jedoch nicht von Allen erkannt worden. Man hat Aenderungen gemacht, die nichts weiter als Variationen sind und nicht den geringsten Vortheil gewähren. So z. B. haben Liebig und Poggendorff *) erklärt, dafs sie, um Verwechselungen mit algebraischen Potenzen und die daraus entstehenden Irrthümer zu vermeiden, künftig CO_2 statt CO^2 schreiben würden, so wie sie auch die durchstrichenen Buchstaben für die Doppelatome ganz weglegen, und statt $\text{Є}^2\text{Ң}^4$ künftig C_4H_8 schreiben. — Nachdem nun diese Formeln bald 22 Jahre lang in der Art gebraucht worden sind, wie ich vorgeschlagen hatte, ohne dafs ein Chemiker — und nur diese gehen sie an — z. B. CO^2 für Kohle, verbunden mit dem Quadrat vom Sauerstoff, genommen hätte, ein durch seine Absurdität unmöglicher Irrthum, so hat man wohl Ursache zu fragen, aus welchem

*) Annal. der Pharm. IX. 3.

Grunde eine in der Algebra vorkommende Bezeichnungsweise mit einer anderen vertauscht wird, die, wenn auch seltner, ebenfalls darin gebraucht wird. Mit Abschaffung der gestrichenen Buchstaben ist auch die Bezeichnungsweise mit Punkten für den Sauerstoff, mit Kommata für den Schwefel abgeschafft, wiewohl hierüber nichts gesagt wird; denn wie soll man Salpetersäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd, Schwefelantimon bezeichnen, ohne Etwas, das zeigt, dafs das Radical zu einem Doppelatom darin enthalten ist. Auf diese Weise glückt es nie, in einer durchgeführten systematischen Anordnung einen Theil zu verrücken, ohne nicht zugleich mehr oder weniger das Ganze in Unordnung zu bringen.

In seinem Lehrbuch der Chemie hat Mitscherlich die den algebraischen Exponenten gleichenden Zahlen dadurch zu umgehen gesucht, dafs er eine Zahl von der Höhe des Buchstabens wie eine Coëfficientzahl zu dessen Linken stellt. Diese Bezeichnungsweise ist von allen die natürlichste und diejenige, welche sich zuerst darbietet. Auch war sie die erste, die ich versuchte; wollte ich aber für ein Doppelsalz, z. B. für Alaun, eine Formel machen, so bekam ich eine ganze Reihe von unter einander gemengten Buchstaben und Zahlen, die eine lange Betrachtung erforderten, um ihren Sinn zu entziffern *). Dafs eine solche Bezeichnungsweise für die Wissenschaft kein Gewinn war, schien mir klar, und veranlafste mich zu vielerlei Versuchen, ehe

*) So z. B. wird Chlorbenzoyl in Mitscherlich's Lehrbuch mit 14C10H2O2Ch ausgedrückt. Es ist klar, dafs für meinen Zweck: Leichtigkeit in der schnellen Auffassung einer Vorstellung von der Zusammensetzung, eine solche Bezeichnungsweise nicht anwendbar ist, wiewohl sie immer eine einfache Aufstellung der Anzahl von einfachen Atomen bleibt.

ich etwas fand, was mir annehmbar schien. Dabei zeigte es sich dann, dafs sich Zahlen und Buchstaben für das Auge weit leichter unterscheiden, wenn die Zahl in der Formel für eine aus mehreren Elementen zusammengesetzte Verbindung oben und rechts zu stehen käme, abgesehen von der Bequemlichkeit, dafs dann eine grofse Zahl zur Linken die Anzahl der Atome des so zusammengesetzten Körpers ausdrücken konnte. Bis jetzt habe ich noch keinen Grund zu dem mathematischen Mifsvergnügen einsehen können, welches man über die chemischen Formeln deshalb zu erkennen gibt, dafs sie nicht nach den Regeln der zu den algebraischen Calculen angewendeten zusammengesetzt werden, mit denen sie doch weiter nichts gemein haben, als dafs man dabei Buchstaben und Zahlen anwendet.

Mineralogie.

Neue Mineralien. a. Nicht-oxydirte. Gediegen Iridium.

Die im vorigen Jahre von Breithaupt gemachte Entdeckung des gediegenen Iridiums (Jahresb. 1835, p. 180.) hat sich bestätigt. G. Rose hatte die Güte, mir einige aus seinem Platinerz ausgesuchte Körner zuzusenden, deren specifisches Gewicht 22,80 war, und die L. Svanberg analysirt hat. Sie enthielten kein Osmium, sondern bestanden aus 76,8 Iridium, 19,64 Platin, 0,89 Palladium und 1,78 Kupfer (Verlust 0,84).

Auch hat Svanberg*) ein für Osmium-Iridium ausgegebenes Mineral aus Amerika analysirt, welches kleine, weiſse, runde Körner bildete, von denen einige dem Magnet folgten, die ausgezogen wurden. Die übrigen hatten 16,94 specifisches Gewicht und bestanden aus Platin 55,44, Iridium 27,79, Rhodium 6,86, Palladium 0,49, Eisen 4,14, Kupfer 3,30 (Verlust, eine Spur von Osmium mit einbegriffen, 1,98).

Ouro poudre

Unter dem Namen Ouro poudre (faules Gold) hat mir E. Pohl eine Art gediegenen Goldes zugeschickt, welches in Capit. Porpez in Süd-Amerika vorkommt. Dieses Gold bildet vieleckige Körner von einer unreinen Goldfarbe, die vor'm Löthrohr schmolzen, wobei kleine Quarzkörner auf der Oberfläche hervorkamen. Mit Borax geschmolzen färbt die Metallkugel denselben nicht, und ist nach dem Erkalten geschmeidig. Nach Abzug der eingemengten Quarzkörner, deren Menge sehr gering ist, be-

---

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1834, p. 84.

steht dieses Gold, zufolge einer von mir mit einem einzigen gröfseren, 0,623 Grm. schweren, Korn angestellten Analyse, aus Gold 85,98, Palladium 9,85 und Silber 4,17. Von Kupfer zeigte sich keine Spur.

Steinmannit. Unter dem Namen *Steinmannit* hat Zippe *) ein neues Mineral beschrieben, welches zu den Blei-Sulfantimoniten gehört und bei Przibram in bleigrauen, nierenförmigen Gestalten, bekleidet mit kleinen Krystallen desselben Minerals, vorkommt. Die Krystallform ist ein Octaëder, die Grundform ein Hexaëder. Die Bruchfläche uneben, metallglänzend; die Krystallflächen glatt; der Strich hat die Farbe des Minerals. Specifisches Gewicht 6,833; Härte 2,5. Das relative Verhältnifs der Bestandtheile ist nicht bestimmt; es enthält Schwefel, Blei, Antimon und etwas Silber.

Mikrolith. Shepard **) erwähnt eines neuen Minerals, welches in dem Tantalit führenden Albit-Granit von Chesterfield (Massach.), und zwar vorzüglich in den Verbindungsstellen zwischen Albit und Quarz vorkommen soll. Er nennt es *Mikrolith*, von μιxρος, klein, weil die Krystalle fast mikroskopisch sind. Farbe strohgelb, zuweilen braun; durchsichtig; krystallisirt in regulären Octaëdern und einigen secundären Formen. Blätterdurchgang unvollkommen parallel mit den primitiven Flächen. In anderen Richtungen uneben muschliger Bruch von Harzglanz. Specifisches Gewicht 4,45 bis 5,0. Härte 5,5. Vor'm Löthrohr nicht schmelzbar. In Borax zum gelben, klaren Glase auflösbar, das sich unklar flattern läfst. Von kohlensaurem Natron wird es nicht aufgenommen. Als wesentlichen Bestandtheil nimmt Shepard

---

*) N. Jahrb. für Mineralogie, Geognosie etc. 1834, p. 655.

**) Silliman's Amer. Journ. of Science, XXVII. 361.

in diesem Mineral Ceroxyd an. Dem zufolge könnte es wohl Ceriumfluorid sein, welches noch nicht in dem Chesterfieldschen Albit-Granit gefunden worden ist, der sonst hinsichtlich seiner Gemengtheit so sehr dem von Finbo bei Fahlun gleicht.

b. Oxydirte. Oerstedin.

Forchhammer *) hat ein neues Mineral entdeckt, welches er, nach dem berühmten Oersted, *Oerstedin* nennt. Es kommt bei Arendal vor, und zwar meist in Pyroxenkrystallen eingewachsen. Es ist braun, glänzend, krystallisirt in einer zum pyramidalen System gehörenden, sehr zusammengesetzten Form. Die Polwinkel der ersten Pyramide 123° 16′ 30″. Aufserdem kommen zwei spitzere Quadratoctaëder in derselben Stellung vor, beide quadratische Prismen, so wie auch eine 8seitige Pyramide mit ungleichen Winkeln. Es ist also in der Form dem Zirkon ähnlich, dessen Winkel 123° 19′ ist. Specifisches Gewicht 3,629; Härte zwischen Apatit und Feldspath; durch das Messer ritzbar. Es besteht zu $\frac{1}{3}$ aus $\left.\begin{matrix} f \\ C \\ M \end{matrix}\right\} S^2 + 3Aq$ und zu $\frac{2}{3}$ aus Titansäure und Zirkonerde. Das Resultat der Analyse gab: 19,708 Kieselsäure, 2,612 Kalkerde, 2,047 Talkerde, etwas Manganhaltig, 1,136 Eisenoxydul, 68,965 Titansäure und Zirkonerde, die nicht sicher quantitativ von einander zu trennen waren, und 5,532 Wasser.

v. Kobell **) hat zwei, bis jetzt nicht bekannt gewesene Mineralien von Elba beschrieben, von denen er das eine Chonikrit, und das andere Pyrosklerit nennt.

---

*) Privatim mitgetheilt.
**) Journ. für pract. Chemie. II. 51.

Chonikrit. *Chonikrit* (von χωνεια, Schmelzung, und κριτος, abgesondert, mit Hinsicht auf seine Leichtschmelzbarkeit als Unterscheidungszeichen); farblose, zuweilen gelbliche oder grauliche Massen von unebenem und unvollkommen muschligem Bruch; matt, schwach durchscheinend, ungefähr von der Härte des Kalkspaths. Specifisches Gewicht 2,91, Strich glanzlos, schmilzt leicht unter Blasenwerfen zu einem grauen oder grauweifsen Glas. Im Kolben gibt es Wasser; in Borax ist es schwer löslich; in Phosphorsalz braust es anfangs, löst sich aber nicht auf. Von Salzsäure wird es aufgelöst, die Kieselerde gelatinirt aber nicht, sondern bleibt pulverförmig zurück. Die Analyse gab: Kieselsäure 35,69, Thonerde 17,12, Talkerde 22,50, Kalkerde 12,60, Eisenoxydul 1,46, Wasser 9,00 (Verlust 1,63). v. Kobell gibt vorschlagsweise folgende Formel:

$2AS + 3\left.\begin{matrix}Mg\\C\\f\end{matrix}\right\}S + 2Aq;$ aber während der Sauerstoff der Basen 20,57 ist, ist der der Kieselsäure nur 18,54. Dieser Unterschied ist zu grofs. Wahrscheinlich ist das Mineral ein inniges Gemenge von zweien oder mehreren.

Pyrosklerit. Der *Pyrosklerit* (von πυρ, Feuer, und σκληρος, hart, von seiner Eigenschaft, im Feuer zu erhärten) hat ein krystallinisches Gefüge, mit vollkommnem Blätterdurchgang in einer, und weniger vollkommnem und mit ersterem rechtwinkligen Durchgang in einer anderen Richtung. Die Farbe ist stellenweise apfelgrün und smaragdgrün. Bruch uneben, splittrig, matt. In dünnen Kanten durchscheinend. Härte zwischen Steinsalz und Flufsspath. Strich weifs. Specifisches Gewicht 2,74. Vor'm Löthrohr schwer schmelzend zu einem graulichen Glas. In Borax langsam auflösbar

zu

zu einem chromgrünen, klaren Glas. In Phosphorsalz schwerlöslich. Gibt im Kolben Wasser. Von Salzsäure zersetzbar, ohne zu gelatiniren. Nach v. Kobell kann durch Glühen über der Spirituslampe nicht alles Wasser ausgetrieben werden; aber beim Glühen vor dem Gebläse verliert er 11 Proc. an Gewicht, und wird hart und spröde. Das, was vor dem Gebläse mehr als über der Lampe ausgetrieben wird, für Wasser zu nehmen, ist gewiſs nicht richtig, da wir eine Menge Mineralien aus der Klasse der Silicate kennen, die Fluorkiesel entwickeln, so wie serpentinartige Mineralien, die Kohlensäure geben. Wenigstens hätte dieſs untersucht werden müssen. Die Analyse des geglühten Minerals gab: Kieselsäure 37,03, Thonerde 13,50, Talkerde 31,62, Eisenoxydul 3,52, grünes Chromoxyd 1,43 (Glühverlust 11,00). Folgende von v. Kobell berechnete Formel stimmt mit diesem Resultat gut überein: $2\left.\begin{matrix}Mg\\f\end{matrix}\right\}S+\left.\begin{matrix}A\\Cr\end{matrix}\right\}S+1\tfrac{1}{2}Aq$. Daſs der Wassergehalt in die Brüche fällt, ist nicht zu verwundern, da für Wasser genommen wird, was nicht Wasser ist. v. Kobell erinnert, daſs diese Zusammensetzung nahe übereinstimme mit der des Serpentins von Åker, den Lychnell (Jahresb. 1828, p. 190.) untersucht hat, und dessen Formel, mit Ausnahme des halben Wasseratoms, ganz dieselbe ist. Dieser sogenannte Serpentin gab ebenfalls einen gröſseren Verlust, als dem Wassergehalte entsprach, aber Lychnell zeigte, daſs er zum Theil in Kohlensäure und einer zerstörten bituminösen Substanz bestand. v. Kobell glaubt, daſs diese Verbindungsweise nicht dem Serpentin angehöre, und daſs der von Åker ein derber Pyrosklerit sei. Ich trete dieser Ansicht bei, wiewohl es nicht immer gegrün-

det ist, Mineralien wegen eines Thonerdegehalts, der ein Substitut für Kieselerde sein kann, von einander zu trennen; denn z. B. hier kann die Formel so geschrieben werden: $MgA^2 + 3MgS^2 + Aq$; allein hier fehlt die überschüssige Basis, die den Serpentin characterisirt, der $MgAq^2 + 2MgS^2$ ist.

Onkosit. v. Kobell *) hat ferner ein Mineral von Possegen in Salzburg beschrieben, welches er für neu hält und Onkosit nennt (von ογκωσις, Aufschwellen, weil es im Glühen aufschwillt). Es ist in einer Art glimmerhaltigen Dolomits eingewachsen. Es ist hell apfelgrün, ins Graue oder Braune, ohne bestimmte Form, von dichtem, feinsplittrigem, unebenem und unvollkommen muschligem Bruch, von schwachem Fettglanz und durchscheinend. Härte zwischen Steinsalz und Kalkspath; specifisches Gewicht 2,80. Leicht schmelzbar zu einem blasigen, durchsichtigen Glas; gibt im Kolben ein wenig Wasser, wird langsam, aber vollständig von Borax aufgelöst, eben so von Phosphorsalz, dessen Perle dann beim Erkalten opalisirt. Von Salzsäure nicht zersetzbar, weder vor, noch nach dem Glühen, wohl aber von Schwefelsäure. Beim Schmelzen vor dem Gebläse verliert es 4,6 Proc., wobei keine Flufssäure ist. Die Analyse gab: Kieselerde 52,52, Thonerde 30,88, Talkerde 3,82, Eisenoxydul 0,80, Kali 6,38 (Glühverlust 4,6). Diese Analyse gibt keine annehmbare Formel. Der Sauerstoff der 3 basischen Oxyde ist zusammen 2,73, der der Thonerde 14,42 und der der Kieselerde 27,28. v. Kobell stellt vorschlagsweise $\left.\begin{matrix}K\\Mg\\f\end{matrix}\right\} S^2 + 4AS^2$ auf. Aber der Sauerstoff

*) Journ. für pract. Chemie, II. 295.

der Kieselerde ist nicht einmal 2 Mal so grofs, als der der Thonerde. Das Mineral ist offenbar ein Gemenge.

Triphyllin.

Fuchs *) hat ein neues Mineral unter dem Namen *Triphyllin* beschrieben (von τϱις, drei, und φυλη, Stamm, dreistämmig, weil es aus drei Phosphaten besteht). Diefs Mineral gleicht dem phosphorsauren Eisenmangan von Limoges, und kommt in der Umgegend von Bodenmais so reichlich vor, dafs sich die Frage gestellt hat, ob es nicht eine technische Anwendung zulasse.

Das Mineral ist krystallinisch, grobblättrig, spaltbar nach vier Richtungen. Einer der Blätterdurchgänge ist vollkommen und vertical gegen die übrigen, zwei sind sehr unvollkommen und parallel mit den Seiten eines rhombischen Prisma's von ungefähr 132° und 148°; der vierte ist weniger unvollkommen, und geht ziemlich deutlich in Richtung der Diagonale der Grundflächen. Daraus scheint zu folgen, dafs die Grundform des Minerals ein rhombisches Prisma sei. Seine vollkommene Spaltungsform ist ein ungleichwinklig sechsseitiges Prisma mit vier Seitenkantenwinkeln von 114° und zwei von 132°. Die Farbe ist grüngrau, an einigen Stellen bläulich, das Pulver grauweifs. Auf den vollkommenen Spaltungsflächen hat es einen ziemlich starken Fettglanz. In dünnen Stücken durchscheinend. Specifisches Gewicht 3,6. Härte ungefähr wie Apatit. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr. Gibt beim Glühen 0,68 Proc. reines Wasser. Löst sich leicht in Borax zu einem eisenfarbenen Glas. In Säuren löslich.

Bei der Analyse gab es: Phosphorsäure 41,47, Eisenoxydul 48,57, Manganoxydul 4,70, Lithion 3,40,

*) Journ. für pract. Chemie, III. 98.

Kieselerde 0,53, Wasser 0,68, Verlust 0,65. Diese Resultate führen ungezwungen zu der Formel: $\dot{L}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ $+ 6(\dot{F}e^3, \dot{M}n^3)\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Es ist folglich in der Hauptsache basisch phosphorsaures Lithioneisenoxydul, gemengt mit $\frac{1}{12}$ eines entsprechenden Manganoxydul-Salzes.

Tetraphyllin. Schon vor mehreren Jahren sandte mir Herr Nordenskiöld ein neues Mineral von Keiti, im Kirchspiel Tammela in Finnland, welches, seiner Angabe nach, Phosphorsäure, Lithion und Mangan enthielt. Er beabsichtigte es vollständig zu analysiren, und wollte es dann unter dem Namen *Perowskin* bekannt machen, zu Ehren des russischen Mineralogen Herrn Perowsky.

Als Herr Nordenskiöld mich im Sommer 1833 besuchte, nahmen wir beide zusammen eine Analyse des Minerals vor, das Resultat, welches wir damals erhielten, war: Phosphorsäure 42,6, Eisenoxydul 38,6, Manganoxydul 12,1, Talkerde 1,7, Lithion 8,2, Summe 103,2.

Dieser große Ueberschuß veranlaßte natürlich, daß die Analyse verworfen wurde, weil er auf einen Fehler in dieser hinwieß, vermuthlich im Lithiongehalt. Die Zeit erlaubte es nicht, diese Analyse gemeinschaftlich zu wiederholen, und sicher würde sie nicht öffentlich bekannt gemacht worden sein, wenn sie nicht durch die eben angeführte Untersuchung von Fuchs einige Aufmerksamkeit verdiente. Das Mineral ist ganz dem von Fuchs beschriebenen gleich, mit dem einzigen Unterschiede, daß es auf der frischen Oberfläche gelb ist, aber an der Luft allmälig schwarz wird, und daß es vor dem Löthrohr eine starke Mangan-Reaction gibt. Höchst wahrscheinlich stehen die Salze, welche es enthält, in dem von Fuchs bestimmten Sättigungsgrad. Es

unterscheidet sich vom Triphyllin durch eine dreimal stärkere Einmengung von Manganoxydulsalz und durch das entsprechende Talkerdesalz. Nach dem von Fuchs angenommenen Benennungsgrund würde es *Tetraphyllin* heifsen müssen.

Rhodizit.

G. Rose*) erwähnt eines neuen Minerals, welches in kleinen, farblosen Dodecaëdern in die Oberfläche der sibirischen rothen Turmaline eingewachsen vorkommt. Dem Farbenspiel nach zu schliefsen, welches das Mineral vor dem Löthrohr zeigt, indem es, ungefähr wie Lithionglimmer, die Flamme zuerst grün und dann roth färbt, enthält es sowohl Lithion als Borsäure. Die Reactionsprobe auf nassem Wege zeigte einen Kalkgehalt.

Oosit.

Unter dem Namen *Oosit* erwähnt Marx**) eines bis jetzt nicht bekannt gewesenen Minerals, welches in grofser Menge in einem Feldspathporphyr bei Geraldsau im Oosthal in Baden vorkommt. Es bildet 6- und 12seitige Prismen, ist milchweifs, leicht zu pulvern, erhärtet durch sehr geringes Erhitzen, und schmilzt leicht zu einem durchscheinenden, krystallinischen Glase.

Bekannte Mineralien. Diamanten vom Ural.

Auf Veranlassung einer Erklärung v. Humboldt's***), dafs das Terrain der Bergwerks-Districte des Urals das Vorkommen von Diamanten vermuthen lasse, fing man an diese daselbst aufzusuchen. Kurz darauf, 1830, fand man zwei Stück, und von hier an bis zum Juli 1833 hatte man zusammen 37 Stück gefunden, alle auf dem der Gräfin Porlier angehörenden Eisenwerk Bissersk, am Flusse gleiches Namens. Alle waren von guter Qualität, und einer wog 1 Karat.

---

*) Poggend. Annal. XXXIII. 253.
**) Journ. für pract. Chemie, III. 216.
***) Poggend. Annal. XXXI. 608.

Gediegen Eisen.

Demarçay *) gibt an, bei der Auflösung eines Cerits von der Bastnäsgrube eine Entwickelung von Wasserstoffgas bekommen zu haben. Als das Mineral in einem Achatmörser zerdrückt und das Pulver abgeschlämmt wurde, blieben Flittern von metallischem Eisen zurück. Diefs ist früher von Niemand beobachtet worden. Bei einem von mir angestellten Gegenversuch entwickelte sich von den eingemengten Bleiglanzblättchen eine Spur von Schwefelwasserstoffgas. Sollte wirklich gediegen Eisen im Cerit vorkommen, so mufs es sehr selten sein **).

Gediegen Silber.

In der Kongsberger Silbergrube in Norwegen ist im vorigen Jahre im Juni eine einzelne Silbermasse gefunden worden, die 14,443 Mark oder fast 7½ Centner gediegen Silber enthielt. Leider wurde

---

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 402.

**) Die in dem obigen Versuch bereitete Auflösung von Ceroxydul in Salzsäure wurde nach dem Filtriren durch Salpetersäure oxydirt, und mit kohlensaurem Bleioxyd vom Eisenoxyd befreit; das dabei in der Flüssigkeit sich auflösende Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nach dem Filtriren war die Flüssigkeit blafsrosenroth. Bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne abgedampft, wurde sie grünlich, und beim Verdünnen mit Wasser wieder roth. Sie enthielt Kobaltoxyd. Ich wiederholte dann den Versuch mit anderem Cerit, und fand, dafs es wirklich Kobaltoxyd ist, welches dem Mineral den Stich in's Rothe gibt. Es wird mit dem Ceroxyd sowohl von oxalsaurem Ammoniak als von schwefelsaurem Kali gefällt, und in der Flüssigkeit findet man nur noch sehr wenig Kobalt. Ich weifs nicht, wie man es entfernen soll, und vermuthe, dafs es die Ursache der amethystrothen Färbung der Ceroxydulsalze ist. Dabei fand ich, dafs der Cerit wirklich etwas Yttererde enthält, jedoch nur eine Spur, so wie Manganoxydul, Talkerde und Thonerde, welche beide letzteren jedoch vermuthlich fremden Einmengungen, wie z. B. Cerin, angehören, wovon das Aufgelöste nicht völlig frei war.

sie zerschlagen und eingeschmolzen. Sie war die gröfste, die man jemals gefunden hat.

L. Svanberg hat zwei amerikanische Platinerze analysirt, das eine von Choco, das andere mit der Ueberschrift *Platina del Pinto;* beide sind wahrscheinlich schon vor sehr langer Zeit aus Amerika gekommen. Aus beiden wurde mittelst eines Magneten der eisenhaltige Theil ausgezogen und dieser nicht analysirt. Aus der Platina del Pinto konnten überdiefs mehrere Arten von Körnern ausgelesen werden, nämlich: 1) abgerundete, etwas glänzende, in's Bleigraue fallende, von 17,88 specifischem Gewicht; diese wurden zur Analyse angewandt; 2) kantige, weniger blanke, hellgraue, von 17,08 specifischem Gewicht; 3) rauhe, etwas in's Gelbe fallende, auf der Oberfläche zuweilen mit kleinen schwarzen Pünktchen besetzte von 14,24 specifischem Gewicht; und 4) schwarze glänzende, von 17,99 specifischem Gewicht.

Platin.

Das Resultat der Analysen war:

	Choco.	del Pinto.
Platin	86,16	84,34
Iridium	1,09	2,58
Rhodium	2,16	3,13
Palladium	0,35	1,66
Osmium	0,97	0,19
Osmium-Iridium	1,91	1,56
Eisen	8,03	7,52
Kupfer	0,40	Spur
Mangan	0,10	0,31
	101,17	101,29.

Booth*) hat ein zu Richelsdorf in Hessen vorkommendes weifses Arseniknickel analysirt. Es be-

Arseniknickel.

*) Poggend. Annal. XXXII. 395.

steht aus 20,74 Nickel, 3,37 Kobalt, 3,25 Eisen und 72,64 Arsenik. Es ist also ein Gemenge von $NiAs$, $CoAs$ und $FeAs$, und unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Kupfernickel dadurch, daſs in letzterem das basische Metall mit 1 Atom Arsenik verbunden ist, während es hier 2 aufnimmt.

Nadelerz.

H. Frick *) hat das Nadelerz analysirt. Nach ihm besteht es aus Schwefel 16,61, Wismuth 36,45, Blei 36,05, Kupfer 10,59 (Verlust 0,3). Gibt die Formel $\overset{\prime}{Cu}\overset{\prime}{Bi} + 2\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime}{Bi}$. Tellur enthielt es nicht, wie John angegeben hatte.

Braunstein.

Schon mehrere Male ist beobachtet worden, daſs Braunstein bei der Behandlung mit Schwefelsäure eine kleine Menge Chlor entwickelte, selbst wenn die Schwefelsäure, wie es nicht immer der Fall ist, ganz frei von Salzsäure war. Vogel **) hat gezeigt, daſs dies darin seinen Grund hat, daſs der Braunstein, selbst der krystallisirte, öfters etwas Chlorcalcium, so wie auch Gyps, enthält, die mit Wasser ausgezogen werden können, worauf er bei der Behandlung mit Schwefelsäure kein Chlor mehr entwickelt.

Eisenoxydhydrat.

v. Kobell ***) hat verschiedene Eisenoxydhydrate untersucht, und hat gezeigt, daſs das im vorigen Jahresb., p. 184., erwähnte neue Eisenoxydhydrat weit allgemeiner vorkommt, als man vermuthete, indem er gefunden hat, daſs alle Eisenoxydhydrate, die aus verwittertem Schwefelkies entstanden sind, bekannt unter den Namen: Nadeleisenerz, Göthit, Pyrosiderit, Rubinglimmer, Lepidokrokit, diese Zusammensetzung haben. Er schlägt vor sie unter dem

---

*) Poggend. Annal. XXXI. 529.
**) Journ. für pract. Ch. I. 448.
***) A. a. O. p. 181. 381.

Namen Göthit mit einander zu vereinigen. Die Ocker dagegen und die Brauneisensteine haben die Zusammensetzung $\dddot{F}e^2 \dot{H}^3$.

Sismonda *) führt einige Versuche an, die für die Meinung zu sprechen scheinen, dafs das in der Form von kohlensaurem Oxydul vorkommende Eisenoxydhydrat ursprünglich ersteres Salz gewesen sei, und sich durch den electrischen Einflufs von eingemengtem Schwefelkies in Oxydhydrat verwandelt habe.

Olivin.

Bei einer zufälligen Untersuchung zweier Olivine, der eine von Boscowich bei Aussig in Böhmen, der andere aus der Auvergne in Frankreich, fand ich, dafs der Olivin nicht allein die Eigenschaft hat, mit der gröfsten Leichtigkeit von Salzsäure zersetzt zu werden und damit zu gelatiniren, sondern dafs er auch Kupferoxyd und Zinnoxyd enthält, die jedoch zusammen nicht mehr als $\frac{1}{5}$ Proc. betragen. Da die Salzsäure öfters Zinnhaltig erhalten wird, so wurden die Olivine mit einer Salzsäure zersetzt, die zuvor mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt worden und wieder klar geworden war. Es setzte sich dabei Schwefel ab, der nur einen Verdacht von Zinn gab; aber diefs von $\frac{1}{2}$ Pfund Säure, während dagegen zur Analyse der Olivine noch keine halbe Unze von der so behandelten Säure angewendet wurde. Der Zinngehalt konnte also nicht von den Reagentien herrühren. — Beide Olivine enthielten Nickel, wie Stromeyer schon längst gezeigt hat.

Speckstein.

Lychnell **) hat mehrere Arten von Speckstein analysirt. Aus seinen Analysen scheint zu fol-

---

*) Journ. für pract. Ch. III. 206.
**) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1834, p. 77.

gen, dafs er MgS^3 ist, wiewohl sich in einigen ein Ueberschufs von Talkerde zeigte.

Agalmatolith. Auch den Agalmatolith hat er analysirt. Er gab 72,40 Kieselerde, 24,54 Thonerde, 2,85 Eisenoxyd, Spuren von Talkerde (Verlust 0,23) $= AS^3$.

Allophan. **Bunsen** *) hat einen farblosen oder gelblichen Allophan beschrieben, der in dem Friesdorfschen Braunkohlenlager bei Bonn vorkommt. Er bestand aus 40,23 Wasser, 30,37 Thonerde, 2,74 Eisenoxyd, 21,05 Kieselerde, 2,39 kohlensaurem Kalk, 2,06 kohlensaurer Talkerde (Verlust 1,16). Wird das Doppelcarbonat, als zufällige Einmengung, weggenommen, so gibt diese Analyse ziemlich untadelhaft die Formel $\ddot{Al}^3 \dddot{Si}^2 + 24\dot{H}$ oder $A^3 S^2 + 8Aq$.

Porzellanthon. **Forchhammer** **) hat über die Thone und ihre Analyse einige Ideen mitgetheilt, die Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen. Er betrachtet sie als verwitterte Mineralien. Da er die Güte hatte, mir privatim hierüber vollständigere Mittheilungen zu machen, als an der citirten Stelle angeführt sind, so werde ich hier vorzüglich jene Mittheilungen benutzen. — Die Porzellanthone sind ein Zersetzungs-Product des Kalifeldspaths, welches man nun mechanisch mit Sand gemengt antrifft. Ihre Zusammensetzung untersucht man folgendermaafsen: Man schlämmt, trocknet, glüht zur Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers, zersetzt die geglühte Masse durch Einkochen mit Schwefelsäure, scheidet die saure Auflösung ab, trennt das Aufgelöste (Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Talkerde, Kali) auf gewöhnliche Weise, und löst zuletzt die abgeschiedene Kieselerde in kochendem kohlensauren Natron

*) Poggend. Annal. XXXI. 53.

**) *L'Institut*, No. 55, 1834, p. 175.

auf, wobei der Sand zurückbleibt. Dieser kann dann zuerst mit Salzsäure und hernach mit kohlensaurem Natron behandelt werden. Die Thonarten von Halle, St. Yrieux, Bornholm, Schneeberg, Seilitz, der erdige Lenzinit von Kall, und der Tiegelthon von Grofsallmerode bestehen aus Sand und einem Mineral, welches nach der Formel $\dddot{Al}^3\dddot{Si}^4 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Die Thonart von Schneeberg ist unter diesen die reinste und enthält ungefähr nur 6 Procent Sand eingemengt. Nimmt man von 3 Atomen Feldspath $\dddot{Al}^3\dddot{Si}^4$ weg, so bleiben $\dot{K}^3\dddot{Si}^8$, welches eine in Wasser lösliche Verbindung sein mufs, welche bei der Entstehung der Porzellanerden vom Wasser fortgeführt worden ist. Um diese Ansicht zu unterstützen, suchte Forchhammer diese Verbindung kennen zu lernen, und erhielt dabei folgende Resultate: Kocht man Kieselerde mit kaustischem Kali und fällt mit Alkohol, in solcher Menge hinzugesetzt, dafs die Flüssigkeit 30 Proc. davon enthält, so scheidet sich ein Kalisilicat in liquider Form ab, welches nach dem Wiederauflösen und Fällen mit Alkohol $\dot{K}^3\dddot{Si}^4$ ist. Bereitet man dagegen nach der Methode von Fuchs Wasserglas, laugt es zuerst mit kaltem Wasser aus, löst es dann in kochendem auf, fällt die Lösung mit Alkohol, wäscht den Niederschlag mit schwachem Spiritus aus, und behandelt ihn dann mit kochendem Wasser, so löst dieses $\dot{K}^3\dddot{Si}^8$, nämlich die gesuchte Verbindung auf. Was ungelöst bleibt, nähert sich $\dot{K}^3\dddot{Si}^{16}$. Die mit Alkohol gefällte Masse ist $\dot{K}^3\dddot{Si}^{12}$, die von kochendem Wasser in $\dot{K}^3\dddot{Si}^8$ und $\dot{K}^3\dddot{Si}^{16}$ getheilt wird. Hieraus folgt also, dafs es Verbindungen zwischen Kali und Kieselerde gibt, worin der Sauerstoff der letzteren das 2-, 4-, 8-,

16-, 36- und 48fache vom Sauerstoff des Kali's ist. Das Natron-Wasserglas ist $\dot{Na}\dddot{Si}^2$. Der Niederschlag aus einer erkaltenden Auflösung von Kieselerde in kohlensaurem Natron ist $\dot{Na}\dddot{Si}^{24}$. Der Niederschlag mit Alkohol aus einer Lösung von Natron-Wasserglas ist in Wasser vollkommen löslich. Im Zusammenhang hiermit hat Forchhammer mehrere Untersuchungen angestellt, um die Umstände zu bestimmen, unter denen eine solche Zersetzung des Feldspaths statt finden könnte. Die Resultate hiervon werde ich späterhin mittheilen können, da die Versuche hierüber hoffentlich bald publicirt werden. Vorläufig wäre nur anzuführen, daſs die Bildung der Opale, Zeolithe und der stark kieselhaltigen warmen Mineralquellen hiermit in nahem Zusammenhang zu stehen scheinen.

Fournet*) hat in einer ausführlichen Abhandlung darzulegen gesucht, daſs die Verwitterung verschiedener Mineralien, und namentlich die des Feldspaths zu Kaolin, darauf beruht, daſs der eigenthümliche isomerische Zustand dieser Mineralien, den sie bei ihrer, wahrscheinlich in hoher Temperatur statt gefundenen Bildung erlangt haben, eine Tendenz hat, nach dem Einflusse von Luft, Licht und Wasser, in den anderen isomerischen Zustand, in dem sie gewöhnlich auf nassem Wege gebildet werden, überzugehen, daſs sie aber bei diesem Uebergang, der Einwirkung von Luft und Wasser ausgesetzt, die Zersetzung erleiden, in der wir sie finden. Aus einigen Analysen, die er mit diesen Producten angestellt hat, glaubt er ziemlich allgemein $A^3 S^4$, und wenn sie kalihaltig sind, $KS^8 + A^3 S^4$ darin zu finden. Es ist also ziemlich deutlich, daſs

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 225.

Forchhammer und Fournet hierbei zu einerlei Resultat gelangt sind, wodurch ihre Angaben eine um so gröfsere Wahrscheinlichkeit bekommen.

Okenit.

A. Connel *) hat ein Mineral von Ferrö analysirt, welches er von Vargas Bedemar erhalten hatte. Es bestand aus Kieselerde 57,69, Kalkerde 26,83, Wasser 14,71, Natron 0,44, Kali 0,23, Eisenoxyd 0,32, Manganoxyd 0,22. Vergleicht man diese Analyse mit der von v. Kobell vom Okenit angestellten (Jahresb. 1830, p. 187.), so findet man eine völlige Uebereinstimmung, und man hat also für den Okenit einen neuen Fundort. Connel gab ihm, in der Vermuthung, dafs es neu sei, den Namen Dyclasit (schwerbrüchig), weil es sich beim Zerschlagen sehr zähe zeigt.

Levyn.

Connel **) hat ferner den Levyn von Island analysirt. Da ich im Jahresb. 1826, p. 216., die Analyse eines Minerals angeführt habe, das mir unter diesem Namen von Dr. Brewster zugeschickt worden war und das die Formel des Chabasits gegeben hatte, so will ich, da Brewster glaubt, ich hätte ein gemengtes Mineral zur Analyse genommen, mein Resultat neben das von Connel stellen.

	Berzelius.		Connel.
Kieselerde	48,00		46,30
Thonerde	20,00		22,47
Kalkerde	8,35		9,72
Talkerde	0,40	Eisen- u. Manganoxyd	0,96
Kali	0,41		1,26
Natron	2,75		1,55
Wasser	19,30		19,51.

*) Ed. Phil. Journ. XVI. 198.

**) L. and E. Phil. Journ. V. 40.

Die größte Verschiedenheit ist im Thonerde- und Kiesel-Gehalt; aber bei der Berechnung von Connel's Resultat findet man, daſs wenn man den Sauerstoff der 3 alkalischen Basen zusammennimmt, derselbe $\frac{1}{5}$ von dem der Thonerde, aber nur $\frac{1}{7}$ von dem der Kieselerde ausmacht. Hiernach kann die Formel nie anders als folgendermaaſsen werden, wie sie auch Connel genommen hat, $KS + 3AS^2 + 5Aq$ (worin K alle drei alkalischen Basen bedeutet). Sie unterscheidet sich von meiner Analyse um 1 Atom Kieselerde weniger im ersten Glied; es ist aber klar, daſs wenn Kalk, Natron und Thonerde zusammen vorhanden sind, die Alkalien niemals sich auf einer niedrigeren Sättigungsstufe befinden können, als die Thonerde, die sie stets durch ihre gröſsere Verwandtschaft von der Säure trennen können. Also ist die Formel, wie sie Connel geschrieben hat, eine chemische Unmöglichkeit. Fügt man noch hinzu, daſs er 1 Atom Wasser weniger erhalten hat, als ich, obgleich unsere Wassergehalte gleich sind, daſs nach seiner Rechnung das Wasser um 1 Proc. und mehr zu viel ist, und endlich, daſs die Analyse nur mit 10,28 Gran angestellt wurde, womit wohl keine groſse Genauigkeit zu erreichen sein dürfte, so möchte wohl die aus meiner Analyse berechnete Formel auch für das von Connel analysirte Mineral gelten können.

Diese Formel ist $\left.\begin{matrix}N\\K\\C\end{matrix}\right\} S^2 + 3AS^2 + 6Aq.$

Lievrit. Zipser *) hat den Lievrit, der bisher nur auf Elba und in Norwegen vorgekommen war, auch in Ungarn gefunden. Er findet sich im Zemescher Co-

*) N. Journ. für Miner., Geog. etc. 1834, p. 627.

mitat im Berge Kecskefar, nicht weit vom Dorfe Szurrasko, in derben, leicht theilbaren Massen. Seine Farbe ist schwarz, in's Grünliche. Auf verwitterten Stücken ist sie bräunlich. Strich und Pulver grüngrau. Specifisches Gewicht 3,900, Härte 6,2. Nach einer Analyse von Wehrle besteht er aus 34,6 Kieselerde, 42,38 Eisenoxyd, 15,78 Eisenoxydul, 5,84 Kalkerde, 0,28 Manganoxyd, 0,12 Thonerde, 1,0 Wasser $= \left. \begin{matrix} C \\ f \end{matrix} \right\} S + 3FS$. Für diese Formel ist jedoch der Eisenoxydulgehalt ein wenig zu hoch ausgefallen, ein Fehler, der indessen ein nicht leicht zu vermeidender ist.

Feldspath.

Kersten *) hat Krystalle beschrieben, die sich in einem Kupferrohofen gebildet hatten, und sowohl in ihrer Form als ihrer Zusammensetzung mit Feldspath übereinkommen. Da bis jetzt alle Versuche, dieses Mineral auf pyrochemischem Wege krystallisirt hervorzubringen, mifslungen sind, so hat diese Beobachtung um so gröfseres Interesse.

Glimmer.

Talbot **) hat die Veränderung untersucht, die der Glimmer erleidet, wenn er erhitzt und dabei milchweifs wird. Betrachtet man den erhitzten Theil mit dem Mikroskop, so bemerkt man, dafs er von dem übrigen durch eine Art Halbschatten geschieden ist, und dafs das Weifse aus Myriaden von Sprüngen besteht, die Kreuze bilden. Die dadurch entstehenden Rauten sind zwischen 2 der gegen einander stehenden Winkel viel dunkler, als zwischen den anderen zwei. Diese Dunkelheit verschwindet durch Eintauchen in Oel.

Augit und

G. Rose ***) hat eine Fortsetzung seiner wich-

*) Poggend. Annal. XXXIII. 336.
**) L. and Ed. Phil. Mag. IV. 112.
***) Poggend. Annal. XXXI. 609.

Hornblende. tigen Betrachtungen über das Verhältniss zwischen Augit und Hornblende mitgetheilt. In Betreff der Hauptsache muss ich auf die Abhandlung selbst verweisen, und mich begnügen, davon nur den Schluss anzuführen. »Welcher Meinung man aber auch in Rücksicht der chemischen Zusammensetzung in Betreff des Augits und der Hornblende anhängen mag, so würde, falls sich die Ansicht von der Umänderung des Augits in Hornblende, worauf, wie mir scheint, der jetzige Stand der Dinge hinweist, bestätigen sollte, man gezwungen sein, Hornblende und Augit für zwei verschiedene Gattungen zu halten, die, ungeachtet der Aehnlichkeit der Form, durch keine Uebergänge in einander übergehen, wiewohl die Möglichkeit dazu vorhanden ist, und in geometrischer Hinsicht beide auf einander vollkommen reducirbar sind.«

Schillernder Asbest. v. Kobell *) hat den sogenannten schillernden Asbest von Reichenstein untersucht. Seine Schwerschmelzbarkeit scheint darauf hinzudeuten, dass er nicht Asbest ist. Noch mehr geht diess daraus hervor, dass er von Salzsäure aufgelöst wird, mit Hinterlassung von Kieselerde in Gestalt der Fasern und mit Seidenglanz. Nach der Analyse besteht er aus: Kieselerde 43,50, Talkerde 40,00, Eisenoxydul 2,08, Thonerde 0,40, Wasser 13,8 (Verlust 0,22). Die Formel $= Mg\,Aq^3 + 3Mg\,S^2$. Er unterscheidet sich also vom edlen Serpentin durch 1 Atom Talkerde-Silicat mehr im zweiten Glied.

Allanit. Stromeyer **) hat den Allanit von Iglorsoik auf Grönland analysirt. Das Resultat ist sehr verschie-

*) Journ. für pract. Ch. II. 297.
**) Poggend. Annal. XXXII. 283.

schieden von dem von Thomson früher erhaltenen ausgefallen. Stromeyer fand:

Kieselerde	53,021
Thonerde	15,226
Ceroxydul	21,600
Eisenoxydul	15,101
Manganoxydul	0,404
Kalkerde	11,080
Wasser	3,000

Diese Zusammensetzung stimmt sowohl mit der des Orthits, als der des Cerins überein; unterscheidet sich aber von der ersteren durch den gänzlichen Mangel an Yttererde, die einen Bestandtheil des Orthits ausmacht. Nach diesem Resultat enthalten die Kieselerde und die Basen gleich viel Sauerstoff. Kalkerde, Ceroxydul und Eisenoxydul enthalten gleich viel, und die Thonerde doppelt so viel als das Eisenoxydul. Daraus könnte folgende Formel aufgestellt werden: $(fS + ceS) + (\text{Ç}S + 2AS)$, wobei eine kleine Portion f mit zur Kalkerde gehört. Im Cerin findet man dasselbe $\text{Ç}S + 2AS$ mit dem Doppelsilicat von Ceroxydul und Eisenoxydul verbunden, aber in einem anderen, nicht genau ermittelten Verhältnifs; im Orthit ist $CS + 3AS$ enthalten, aber stets mit demselben Doppelsilicat von Ceroxydul und Eisenoxydul, welches ebenfalls im Gadolinit vorkommt.

Coprolithe

Zu den Producten des Mineralreichs dürften nun auch die sogenannten Coprolithe zu rechnen sein, nämlich die unorganischen Ueberreste von den Excrementen verschiedener antediluvianischer Raubthiere, wie man sie in Begleitung von fossilen Knochen in Höhlen antrifft. Solche Coprolithe sind

von Gregory, Walker und Connel analysirt worden *).

	Von Bordiehouse. G. & W.	C.	Von Fifeshire. G. & W.
Organische Materie mit Schwefeleisen und etwas Kieselerde	4,134	3,95	3,380
Kohlensaure Kalkerde	61,000	10,78	24,255
Kohlensaure Talkerde	13,568	—	2,888
Eisenoxyd mit etwas Thonerde	6,400	—	—
Phosphorsaurer Kalk	9,576	85,08	65,596
Flussspath und Manganoxyd	Spur	—	Spur
Wasser und Verlust	5,332	—	3,328
Kieselerde	—	0,34	—

Junckerit, kohlensaures Eisenoxydul in Arragonitform.

Dufrenoy **) hat ein kohlensaures Eisenoxydul untersucht, welches in Rectangulär-Octaëdern krystallisirt ist, die sich zu dem gewöhnlichen Rhomboëder wie der Arragonit zum Kalkspath verhalten. Dieses interessante Mineral kommt zu Poullaouen in der Bretagne vor. Er schlägt dafür den Namen *Junckerit* vor. Es enthält, nebst 5 bis 6 Proc. kohlensaurer Talkerde, variirende Mengen von Kieselerde von der Gangart.

Salmiak.

Vogel ***) hat in dem Eisenerz einer jüngeren Formation in Böhmen, in vulkanischen Geröllen aus der Auvergne, im Steinsalz von Hall in Tyrol, im Kochsalz von Friedrichshall in Würtemberg, so wie in dem von den Bayerschen Salinen Rosen-

*) Ed. New. Phil. Journ. XVIII. 164. 191.
**) Annal. de Ch. et de Ph. LIV. 198.
***) Journ. für pract. Ch. II. 290.

heim, Kissingen, Oeb und Dürkheim, Salmiak gefunden.

Idrialin.

Schröter *) hat einige Nachrichten über das zu Idria vorkommende Queeksilberbranderz mitgetheilt, welches er für fast bloſses Idrialin hält (Jahresbericht 1834, p. 179.), wiewohl in einem so verhärteten Zustande, daſs gewöhnliche Lösungsmittel, wie z. B. Terpenthinöl, nicht eher darauf wirken, als bis es sublimirt ist. In Papin's Digestor wird es besser aufgelöst und kann in gröſserer Menge als durch Sublimation ausgezogen werden. Schröter hat eine Reihe von chemischen Versuchen über diese Substanz vorgenommen, deren Resultat er später mittheilen wird.

Meteorsteine.

Die Meteorsteine sind, als auf der Erdoberfläche vorkommende unorganische Massen, ebenfalls ein Gegenstand der Mineralogie, und sie sind um so interessanter, da sie uns von den Mineralproducten anderer Weltkörper Kenntniſs geben, und uns Gelegenheit verschaffen, sie mit den tellurischen zu vergleichen. In einer der Königl. Schwed. Akademie der Wissenschaften überreichten Abhandlung **) habe ich Untersuchungen verschiedener Meteorsteine mitgetheilt, die ich in der Absicht unternommen hatte, um dieselben als Gebirgsarten zu studiren, und um dabei bestimmen zu können, aus welchen einzelnen Mineralien sie gemengt sind. Die Veranlassung zu dieser Untersuchung war der mir von Reichenbach in Blansko freundschaftlichst gegebene Auftrag, die Zusammensetzung eines Meteorsteins zu untersuchen, von dessen glänzender Erscheinung in der Erdatmosphäre, am 25. Nov. 1833 um 6 Uhr Abends,

*) Baumgartner's Zeitschr. III. 245.
**) Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1834, p. 115.

er selbst Zeuge gewesen war. Mit grofsen Kosten und grofser Mühe war es ihm endlich gelungen, in der Umgegend von Blansko zerstreute Stücke davon zu sammeln.

Die von mir untersuchten Meteorsteine sind heruntergefallen bei Blansko in Mähren, bei Chantonnay in Frankreich, bei Lautolax in Finland, bei Alais in Frankreich, und bei Ellenbogen in Böhmen (der verwünschte Burggraf); endlich so habe ich auch das durch Pallas bekannt gewordene Meteoreisen aus der Gegend zwischen Abekansk und Krasnojarsk in Sibirien analysirt.

Aus den angeführten Analysen glaube ich gefunden zu haben, dafs die Meteorsteine Mineralien sind; da es eine Ungereimtheit wäre, dafs sich Mineralien in der Luft aus deren Bestandtheilen bilden sollten, so können sie nicht atmosphärische Producte sein, um so weniger, da viele von ihnen Gangtrümmer zeigen, d. h. Sprünge, die mit einem Mineral von anderer Farbe und wahrscheinlich anderer Zusammensetzung angefüllt sind, und es wäre eine vollkommene Ungereimtheit anzunehmen, dafs sie vielleicht in den wenigen Augenblicken gebildet seien, welche die Anziehungskraft der Erde einem so schweren Körper in der Atmosphäre zu bleiben gestattet. Sie kommen also wo anders her. Auswürflinge von Vulkanen der Erde sind sie nicht, denn sie fallen überall, nicht blofs oder nicht meistens in gröfserer oder geringerer Entfernung der Vulkane; ihr Aussehen ist verschieden von dem tellurischer Mineralien, verschieden von Allem, was die Vulkane der Erde auswerfen. Das nicht oxydirte geschmeidige Eisen, welches sie enthalten, zeigt, dafs nicht Wasser, selbst vielleicht nicht einmal Luft in ihrer ursprünglichen Heimath vorkomme. Sie müs-

sen also von einem anderen Weltkörper herkommen, der Vulkane hat. Der uns nächste ist der Mond, und der Mond hat im Vergleich zur Erde Riesenvulkane. Er hat keine Atmosphäre, welche die Auswürflinge der Vulkane retardirt. Eben so wenig scheint es Wasser-Ansammlungen auf demselben zu geben; — kurz, unter wahrscheinlichen Arten der Abstammung ist die Abstammung vom Monde die wahrscheinlichste. Aber einen Begriff von den wägbaren Elementen zu bekommen, woraus ein fremder Weltkörper besteht, wäre es auch nur der uns so nahe befindliche Mond, verleiht einer solchen Untersuchung ein Interesse, das sie für sich selbst nicht haben würde.

Die allgemeinen Resultate meiner Untersuchungen sind folgende gewesen: Es sind zweierlei Arten von Meteorsteinen auf die Erde herabgefallen. Die zu derselben Art gehörenden sind unter einander gleich zusammengesetzt und scheinen von einem und demselben Berge herzurühren. Die eine Art ist selten. Bis jetzt sind nur 3 dahin gehörende Meteorsteine bemerkt worden, nämlich die bei Stannern in Mähren, und bei Jonzac und Juvenas in Frankreich herabgefallenen. Sie sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie kein metallisches Eisen enthalten, dafs die Mineralien, woraus sie bestehen, mehr krystallinisch geschieden sind, und dafs die Talkerde keinen vorherrschenden Bestandtheil darin ausmacht. Von diesen besafs ich keine Probe zur Untersuchung. Die andere Art wird von der grofsen Anzahl der anderen, bis jetzt untersuchten Meteorsteine gebildet. Häufig sind sie in Farbe und Ansehn einander so ähnlich, dafs man sie für aus einem Stück geschlagen halten sollte. Sie enthalten geschmeidiges, metallisches Eisen in veränderlicher

Menge. Wir haben Beispiele von ungeheuren Blökken, die aus einem einzigen, zusammenhängenden Eisengewebe bestanden, dessen Höhlungen von der Bergart ausgefüllt sind, und die gerade aus dem Grunde, weil sie durch das Eisengewebe zusammengehalten wurden, im Fallen ganz geblieben sind. Andere bestehen mehr aus Bergart mit weniger Eisen, welches dann nicht zusammenhängend ist; diese springen von der Hitze, welche durch die, von der ungehinderten und nach der Erde zunehmenden Bewegungs-Geschwindigkeit der Himmelskörper bewirkte, unermeſsliche Zusammendrückung der Atmosphäre während der wenigen Minuten, die sie zur Durchlaufung der Erdatmosphäre brauchen, hervorgebracht wird, und in Folge deren ihre äuſserste Oberfläche stets zu einer schwarzen Schlacke schmilzt, die feiner als das dünnste Postpapier ist. Man kann daher sagen, daſs die Meteorsteine, angenommen daſs sie vom Monde herstammen, nur aus zwei verschiedenen Vulkanen kommen, von denen der eine entweder häufigere Auswürfe hat, oder dessen Auswürfe in einer solchen Richtung gehen, daſs sie öfters zu uns gelangen. Ein solcher Umstand stimmt vollkommen mit dem überein, daſs eine gewisse Gegend des Mondes die Erde beständig im Zenith hat, und alle seine gerade ausgeworfenen Auswürflinge gegen die Erde richtet, wohin sie gleichwohl nicht in gerader Richtung gehen, weil sie auch der Bewegung unterworfen sind, welche sie zuvor als Theile des Mondes haben. Wenn es dieser Theil des Mondes ist, der uns die meteorischen Eisenblöcke zusendet, und wenn die übrigen Theile des Mondes nicht so mit Eisen überfüllt sind, so sehen wir einen Grund ein, warum dieser Punkt beständig nach dem magnetischen Erdball gewendet wird.

Die **B e r g a r t** der Meteorsteine besteht aus verschiedenen Mineralien. Diese sind:

1. *Olivin.* Er enthält Talkerde und Eisenoxydul, ist farblos oder graulich; selten gelb oder grün, wie es aller terrestrische ist. Diefs zeigt, dafs kein Sauerstoff vorhanden war, um das Eisen höher zu oxydiren. Er ist, gleich dem terrestrischen, in Säuren löslich und läfst die Kieselerde gelatinirt zurück. Gleich dem ersteren enthält er Spuren von Zinnoxyd und Nickeloxyd. Hiervon macht jedoch der Olivin in dem von P a l l a s entdeckten Meteoreisen eine Ausnahme, denn er enthält kein Nickel, und seine Farbe ist grünlichgelb; aber er enthält Zinn. Der Olivin macht ungefähr die halbe Menge von der unmagnetischen Bergart aus. Den Olivin trennt man durch Behandlung derselben mit Säuren, indem man nachher die Kieselerde in kochendem kohlensauren Natron auflöst. Es bleiben dann zurück:

2. *Silicate von Talkerde, Kalkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Thonerde, Kali und Natron,* die von Säuren nicht zersetzt werden, und in denen die Kieselerde 2 Mal den Sauerstoff der Basen enthält. Wahrscheinlich sind sie Gemenge von mehreren, die ich nicht trennen konnte. Man könnte auf ein augitartiges $\left.\begin{matrix}Mg\\ f\\ C\end{matrix}\right\} S^2$ und auf ein leucitartiges Mineral schliefsen, in welchem Kalkerde und Talkerde im ersten Glied einen Theil Kali und Natron ersetzen, $\left.\begin{matrix}Mg\\ C\\ N\\ K\end{matrix}\right\} S^2 + 3AS^2$. Dafs hier der Augit nicht so gefärbt ist, wie der terrestrische, hat denselben Grund wie die Farblosigkeit des Meteor-Olivins.

3. *Chromeisen.* Es ist in beiden Arten der Meteorsteine enthalten, in beiden in gleicher Menge; es hat noch nie darin gefehlt, und ist die Ursache des Chromgehalts der Meteorsteine. Es kann unzersetzt erhalten werden, wenn man den nicht magnetischen Theil des Meteorsteins mit Fluorwasserstoffsäure zersetzt, welche man nachher wieder mit Schwefelsäure austreibt, und den Gyps und die anderen schwefelsauren Salze mit kochendem Wasser auszieht, worauf das Chromeisen in Gestalt eines schwarzbraunen Pulvers zurückbleibt. Es ist die Ursache der graulichen Farbe der Meteorsteine in Masse betrachtet.

4. *Zinnoxyd.* Es ist mit dem Chromeisen gemengt. Von seiner Gegenwart kann man sich überzeugen, wenn man das letztere in schmelzendem sauren schwefelsauren Kali auflöst, die Masse mit Wasser behandelt und durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas leitet, wobei sich Schwefelzinn niederschlägt. Es enthält Spuren von Kupfer.

5. *Magneteisen* kommt vielleicht nicht in allen vor. Man zieht es mit dem Magnet aus. Man erkennt es an seiner Eigenschaft, sich mit gelber Farbe und ohne Entwickelung von Wasserstoffgas in Salzsäure aufzulösen.

6. *Schwefeleisen* ist in allen enthalten. Es war mir unmöglich, etwas davon zu einer besonderen Untersuchung abzuscheiden. Alle Umstände scheinen darauf zu deuten, dafs es von jedem Bestandtheil ein Atom enthält. Ein Ueberschufs von Schwefel in einer Masse, worin überall ein Ueberschufs von Eisen vorwaltet, ist nicht denkbar. Ein Theil des Schwefeleisens folgt zugleich mit dem Eisen dem Magnet, ein anderer Theil bleibt in dem Steinpulver, welches an den Magnet nichts mehr abgibt.

Diefs macht zuweilen mehrere Procente aus. Ob es vermöge einer chemischen Verbindung, etwa ähnlich der des Schwefelmangans im Helvin, oder nur vermöge der Adhäsion zum Steinpulver sich so verhält, liefs sich durch meine Versuche nicht entscheiden; das letztere ist wahrscheinlicher, da FeS nur schwach magnetisch ist; indessen ist ersteres nicht unmöglich. Das Schwefeleisen ist die Ursache, dafs das Meteorstein-Pulver beim Vermischen mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

7. *Gediegen Eisen.* Dieses Eisen ist nicht rein, obgleich es sehr geschmeidig ist. Es enthält Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Zinn und Kupfer. Es ist aber aufserdem noch gemengt mit in seiner Masse einsitzenden, kleinen Krystallen einer Verbindung von Phosphoreisen mit Phosphornickel und Phosphormagnesium. Diese sind in Salzsäure unlöslich und sondern sich bei der Auflösung ab. Ihre Menge ist ungleich. Das Ellenbogener Eisen gab $2\frac{1}{3}$, und das Pallas'sche Eisen kein $\frac{1}{2}$ Procent. Ein Theil davon ist so fein in die Masse des Eisens vertheilt, dafs sie bei der Auflösung des Eisens als ein schwarzes Pulver abfällt. Die Ursache der Widmanstädt'schen Figuren ist, dafs die fremden Metalle nicht gleichförmig eingemischt, sondern in unvollkommen ausgebildeten, krystallinischen Anordnungen ausgeschieden sind. Wird das Eisen in einer mit Säure vermischten Lösung von Eisenvitriol aufgelöst, so löst sich das reine Eisen fast allein auf, und diese Legirungen fallen in Flocken ab.

Die bis jetzt in den Meteorsteinen gefundenen einfachen Körper machen gerade $\frac{1}{3}$ von denen aus, die wir kennen, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Kiesel, Chrom,

Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zinn und Kupfer.

Folgende Analysen des Meteoreisens mögen hier angeführt werden, wobei ich eine zu derselben Zeit von Wehrle angestellte hinzufüge:

	Pallas'sches Eisen.	Ellenbogener Eisen. Meine Analyse.	Ellenbogener Eisen. Wehrle *).
Eisen	88,042	88,231	89,90
Nickel	10,732	8,517	8,44
Kobalt	0,455	0,762	0,61
Magnesium	0,050	0,279	98,95
Mangan	0,132	Spur	
Zinn und Kupfer	0,066		
Kohle	0,043		
Schwefel	Spur		
Phosphormetalle	0,480	2,211	

Die Phosphormetalle enthielten:

	Pallas'sches Eisen.	Ellenbogener Eisen.
Eisen	48,67	68,11
Nickel	18,33	17,72
Magnesium	9,66	
Phosphor	18,47	14,17
	95,13	100,00

Auf grofse Genauigkeit können diese letzteren Resultate keinen Anspruch machen, da das ganze Quantum von Phosphormetall, welches ich zur Analyse anwenden konnte, bei der ersten 3 und bei der anderen 2,8 Centigramm betrug. Wehrle's Analyse stimmt noch näher mit der meinigen überein, wenn ich hinzufüge, dafs er in dem Eisen den Phosphor- und Mangangehalt eingemengt hat, so wie auch die Talkerde, die mit dem Eisenoxyd als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niederfiel.

*) Baumgartner's Zeitschr. III. 222.

Wehrle hat a. a. O. noch mehrere Analysen von Meteoreisen angegeben, die ich hier mittheile:

	Agram.	Cap.	Benarto.	
Eisen	89,784	85,608	90,883	
Nickel	8,886	12,275	8,450	
Kobalt	0,667	0,887	0,665	Spur von Kupfer.
	99,337	98,770	99,992	

Wehrle hat bestimmte Verhältnisse zwischen den Metallen gesucht, was ich jedoch für fruchtlos halte.

Ehe ich aber diesen, für meinen Bericht freilich schon allzu langen Gegenstand schliefse, mufs ich noch eines Resultates meiner Versuche erwähnen. Der Meteorstein von Alais zerfällt in Wasser zu einer Erde, die nach Thon und Heu riecht, und Kohle in einer unbekannten Verbindung enthält. Diefs zeigt, dafs in der Heimath der Meteorsteine die Gebirgsarten, wie auf der Erde, zu thonähnlichen Gemengen zerfallen könnten. Es entstand nun die Frage: enthält diese kohlenhaltige Erde von der Oberfläche eines anderen Weltkörpers organische Ueberreste, befinden sich also auf demselben organische Körper mehr oder weniger analog den tellurischen? Man kann sich vorstellen, mit welchem Interesse die Beantwortung dieser Frage gesucht wurde. Sie fiel nicht bejahend aus; sie verneinend zu nennen, hiefse mehr daraus schliefsen, als man zu schliefsen berechtigt wäre. Es ergab sich, dafs die Erde verwitterter nickel- und zinnhaltiger Olivin war. Der Magnet zog Eisenoxyd-Oxydul in schwarzen Körnern aus, unter denen vermittelst des Mikroskops Flittern von metallischem Eisen zu entdecken waren. Das Wasser zog schwefelsaure Talkerde mit kleinen Mengen von schwefelsaurem Nickel

aus, aber nichts Organisches, wovon sich auch Nichts mit Alkalien ausziehen liefs. Bei der trocknen Destillation wurde Kohlensäuregas, Wasser und ein schwarzgraues Sublimat erhalten, aber kein brenzliches Oel, kein Kohlenwasserstoffgas, mit einem Wort: die kohlehaltige Substanz war nicht von derselben Natur wie der Humus in der tellurischen Erde. Der Rückstand war verkohlt und schwarz. Beim Erhitzen in Sauerstoffgas gab das Sublimat keine Spur von Kohlensäure oder Wasser, und verwandelte sich in einen weifsen, nicht krystallisirten flüchtigen Körper, der in Wasser löslich war, welches dadurch nicht sauer wurde, und salpetersaures Silber nicht fällte. Was dieser Körper ist, weifs ich nicht, mir ist er gänzlich unbekannt. Könnte er wohl ein unserer Erde ursprünglich nicht angehöriger Elementarkörper sein? Diese Frage bejahend zu beantworten, wäre eine Uebereilung.

Pflanzenchemie.

Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft.

Wenn in der unorganischen Natur durch die gemeinschaftliche Einwirkung mehrerer Körper auf einander neue Verbindungen entstehen, so geschieht es dadurch, dafs sich Vereinigungsbestreben äufsern und sich besser zu befriedigen suchen, indem dabei die mit starken Verwandtschaften begabten Körper einerseits in gegenseitige Verbindung treten, während die verlassenen schwächeren sich andererseits ebenfalls vereinigen. Bis zu 1800 ahnte man nicht, dafs hierbei aufser dem Verwandtschaftsgrad noch etwas Anderes als die Wärme und zuweilen das Licht einwirkend sein könne. Da wurde der Einflufs der Electricität entdeckt, man fand bald, dafs electrische und chemische Relationen ein und dasselbe seien, dafs die Wahlverwandtschaft nur eine Folge der stärkeren entgegengesetzten electrischen Relationen sei, welche von der Wärme und dem Lichte gesteigert werden. Noch hatten wir also keine andere Aussicht zur Erklärung der Entstehung von neuen Verbindungen, als dafs sich Körper treffen, in denen die electrischen Relationen durch Umsetzung der Bestandtheile besser neutralisirt werden könnten. Als wir uns mit der Erfahrung, die wir aus der unorganischen Natur geschöpft hatten, zu dem Studium der chemischen Prozesse wendeten, die in der lebenden Natur vorgehen, fanden wir, dafs in ihren Organen Körper von der verschiedenartigsten Beschaffenheit hervorgebracht werden, für welche das rohe Material im Allgemeinen eine einzige Flüs-

sigkeit oder Auflösung ist, die mehr oder weniger langsam in den Gefäfsen umhergeführt wird. Bei den Thieren war diefs besonders deutlich; hier sieht man Gefäfse in einer ununterbrochenen Fortsetzung Blut aufnehmen, und ohne Zutritt einer andern Flüssigkeit, die darin doppelte Zersetzungen bewirken könnte, aus ihren Mündungen Milch, Galle, Harn etc. ausgeben. Es war klar, dafs hier etwas vorging, zu dessen Erklärung uns die unorganische Natur noch keinen Schlüssel gegeben hätte. Nun machte Kirchhof die Entdeckung, dafs Stärke, bei einer gewissen Temperatur in verdünnten Säuren aufgelöst, zuerst in Gummi und nachher in Traubenzucker verwandelt werde. Es lag da so ganz in unserer Betrachtungsweise solcher Veränderungen, nachzusuchen, was die Säure aus der Stärke aufgenommen hätte, so dafs sich das Uebrige zu Zucker vereinigen könnte; allein es ging nichts gasförmiges weg, mit der Säure fand man nichts verbunden, ihre ganze ursprünglich angewandte Menge konnte durch Basen wieder weggenommen werden, und in der Flüssigkeit fand man nur Zucker, dem Gewicht nach eher mehr, als die angewandte Stärke betrug. Die Sache blieb für uns eben so räthselhaft, wie eine Secretion in der organischen Natur. Dann entdeckte Thénard eine Flüssigkeit, deren Bestandtheile mit nur sehr geringer Kraft mit einander vereinigt waren, ich meine das Superoxyd von Wasserstoff. Unter dem Einflufs von Säuren blieben sie in ungestörter Verbindung, unter dem Einflufs von Alkalien wurde bei ihnen das Streben sich zu trennen erregt, und es entstand eine Art langsamer Gährung, wobei Sauerstoffgas wegging und Wasser zurückblieb. Allein nicht blofs solche Körper, die in dieser Flüssigkeit auflösbar waren, veranlafsten diese Zersetzung; auch

feste Körper, sowohl organischer als unorganischer Natur, bewirkten dieselbe, so namentlich Braunstein, Silber, Platin, Gold, und unter den organischen der Faserstoff des Bluts. Der Körper, welcher hierbei die Umsetzung der Bestandtheile verursachte, that diefs nicht dadurch, dafs er an neuen Verbindungen selbst Theil nahm, er blieb unverändert, und wirkte also durch eine ihm inwohnende Kraft, deren Natur uns noch unbekannt ist, wiewohl sich ihre Existenz auf diese Weise bemerkbar gemacht hat.

Kurz vor Thénard's Entdeckung hatte Humphry Davy eine Erscheinung beobachtet, deren Zusammenhang mit der vorhergehenden nicht sogleich eingesehen wurde. Er hatte gefunden, dafs bis zu einer gewissen Temperatur erhitztes Platin die Eigenschaft hatte, in Berührung mit einem Gemenge von atmosphärischer Luft und Alkohol- oder Aetherdämpfen, eine Verbrennung der letzteren zu unterhalten, dafs aber Gold und Silber diese Eigenschaft nicht befafsen. Nicht lange hernach entdeckte sein Verwandter Edmund Davy ein Platin-Präparat, von dem man später fand, dafs es metallisches Platin in einem hohen Grade von Vertheilung war, welches bei gewöhnlichen Lufttemperaturen das Vermögen besafs, beim Befeuchten mit Alkohol, in Folge der Entzündung des letzteren, glühend zu werden, oder denselben, wenn er mit Wasser verdünnt war, zu Essigsäure zu oxydiren. Nun kam die Entdekkung, welche den vorhergehenden gleichsam die Krone aufsetzte, nämlich Döbereiner's Entdekkung, dafs Platinschwamm das Vermögen hat, in die Luft ausströmendes Wasserstoffgas zu entzünden, welche kurz nachher durch eine gemeinschaftliche Untersuchung von Dulong und Thénard weiter verfolgt wurde, woraus hervorging, dafs mehreren

einfachen und zusammengesetzten Körpern dieses Vermögen zukommt, aber in so ungleichem Grade, dafs während es beim Platin, Iridium und anderen Begleitern des Platins selbst weit unter dem Gefrierpunkt wirksam ist, es bei Gold eine höhere Temperatur, bei Silber eine noch höhere, und bei Glas eine Temperatur von wenigstens +300° erfordert. Auf diese Weise blieb dieses Vermögen nicht mehr ein isolirtes, einer Ausnahme ähnliches Verhalten, sondern es stellte sich als eine allgemeinere, und in ungleichen Graden den Körpern angehörige Eigenschaft heraus. Es wurde nun möglich, von dieser Erscheinung Anwendungen zu versuchen. Wir hatten die Erfahrung gemacht, dafs z. B. die Umwandlung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol, wie sie bei der Gährung durch den Einflufs eines unlöslichen Körpers statt findet, den wir unter dem Namen Ferment kennen, und der, wiewohl mit geringerer Wirksamkeit, durch thierischen Faserstoff, coagulirtes Pflanzeneiweifs, Käse und ähnliche Substanzen ersetzt werden kann, nicht durch eine der doppelten Zersetzung ähnliche chemische Wirkung zwischen dem Zucker und dem Ferment erklärt werden konnte. Aber verglichen mit den in der unorganischen Natur bekannten Verhältnissen glich es keinem so sehr, als der Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch den Einflufs von Platin, Silber oder Faserstoff; es war also sehr natürlich, bei dem Ferment eine analoge Wirkung zu vermuthen *). Allein noch hatten wir uns keines Falles erinnert, der zu vergleichen gewesen wäre mit der Wirkung der Alkalien auf das Was-

*) Lärboken i organiska Kemien, II. 924. Stockholm 1828.

serstoffsuperoxyd, das heifst, wo dieser unerklärliche Einflufs eines aufgelösten Körpers auf einen andern, in derselben Auflösung enthaltenen ausgeübt würde. Die Zuckerbildung aus Stärke durch den Einflufs von Schwefelsäure wurde noch nicht als ein solches Beispiel erkannt; die im vorigen Jahresbericht, p. 281., angeführte Entdeckung des Diastas und dessen ähnliche, aber unendlich kräftigere Wirkung auf die Stärke, richtete die Aufmerksamkeit zwar darauf. Dafs wir sie nun als solches erkennen, verdanken wir Mitscherlich's geistreichen Untersuchungen über die Aetherbildung *), auf deren Einzelnheiten ich später zurückkomme, und die ich hier nur in soweit berühre, als sie das Princip betreffen. Unter den vielen Vermuthungen, die man zur Erklärung der durch den Einflufs der Schwefelsäure vor sich gehenden Umwandlung des Alkohols in Aether aufgestellt hat, nahm man bekanntlich auch an, dafs die Begierde dieser Säure zum Wasser die Aetherbildung in der Art einleite, dafs die Säure dem Alkohol, als einer Verbindung aus 1 Atom Aetherin, C^4H^8, und 2 Atomen Wasser, das eine Wasseratom entzöge, und die Verbindung C^4H^8 nun mit dem anderen Atom Aether bildete. Diese Erklärung ist einfach, schön und ganz übereinstimmend mit unserer Erfahrung von dem durch Verwandtschaft bedingten chemischen Einflufs der Körper auf einander. Ein Umstand jedoch blieb eine Undeutlichkeit, nämlich warum nicht andere Körper, die nicht sauer sind und Wasser binden, dieselbe Erscheinung hervorbringen könnten. Kali und Natron, Chlorcalcium, wasserfreie Kalkerde und andere, müfsten, wenn es der Ver-

*) Poggend. Annal. XXXI. 273.

wandtschaftsgrad zum Wasser wäre, welcher die Umsetzung der Bestandtheile des Alkohols veranlafste, Aether hervorbringen; allein diefs fand niemals statt.

Nun zeigte Mitscherlich, dafs Schwefelsäure von einer gewissen Verdünnung und Temperatur die Eigenschaft besitzt, den Alkohol, der in solcher Proportion in dieselbe geleitet wird, dafs die dadurch entstehende Abkühlung gerade den durch das Erhitzen hinzukommenden Wärmezuschufs aufnimmt, in Aether und Wasser zu verwandeln, welche, da diese Temperatur weit höher ist, als der Siedepunkt des Wassers, von dem Gemische zusammen abdestilliren, und deren Gewicht zusammen, wenn die Abkühlung des Destillats vollständig war, eben so viel beträgt, als das des angewandten Alkohols. Die Bereitungsmethode selbst, so wie auch das gleichzeitige Uebergehen von Wasser mit dem Aether, waren zwar schon vor Mitscherlich's Versuchen bekannt; allein die Schlüsse, zu welchen dieselbe führte, hatte Niemand vor ihm eingesehen. Er zeigte nun, dafs bei dieser Temperatur die Schwefelsäure auf den Alkohol dieselbe Kraft ausübte, wie die Alkalien auf das Wasserstoffsuperoxyd; denn durch eine Affinität zum Wasser war sie nicht zu erklären, da das Wasser mit dem Aether wegging; und diefs führte ihn wiederum zu dem Schlufs, dafs die Wirkung der Schwefelsäure und des Diastas auf Stärke bei der Umwandlung der letzteren in Zucker von derselben Natur sei.

Es ist also erwiesen, dafs viele, sowohl einfache als zusammengesetzte Körper, sowohl in fester als in aufgelöster Form, die Eigenschaft besitzen, auf zusammengesetzte Körper einen, von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einflufs auszuüben, indem sie dabei in

dem Körper eine Umsetzung der Bestandtheile in anderen Verhältnissen bewirken, ohne daſs sie dabei mit ihren Bestandtheilen nothwendig selbst Theil nehmen, wenn dieſs auch mitunter der Fall sein kann.

Es ist dieſs eine eben sowohl der unorganischen, als der organischen Natur angehörige neue Kraft zur Hervorrufung chemischer Thätigkeit, die gewiſs mehr, als man bis jetzt dachte, verbreitet sein dürfte, und deren Natur für uns noch verborgen ist. Wenn ich sie eine neue Kraft nenne, ist es dabei keinesweges meine Meinung, sie für eine von den electrochemischen Beziehungen der Materie unabhängiges Vermögen zu erklären; im Gegentheil, ich kann nur vermuthen, daſs sie eine eigene Art der Aeuſserung von jenen sei. So lange uns indessen ihr gegenseitiger Zusammenhang verborgen bleibt, erleichtert es unsere Forschungen, sie vorläufig noch als eine Kraft für sich zu betrachten, gleichwie es auch unsere Verhandlungen darüber erleichtert, wenn wir einen eigenen Namen dafür haben. Ich werde sie daher, um mich einer in der Chemie wohlbekannten Ableitung zu bedienen, die *katalytische Kraft* der Körper, und die Zersetzung durch dieselbe *Katalyse* nennen, gleichwie wir mit dem Wort Analyse die Trennung der Bestandtheile der Körper, vermöge der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft, verstehen. Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daſs Körper durch ihre bloſse Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so daſs zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grö-

fsere electrochemische Neutralisirung hervorgebracht wird. Sie wirken dabei im Ganzen in derselben Art, wie die Wärme, und es kann hier die Frage entstehen, ob ein ungleicher Grad von katalytischer Kraft bei ungleichen Körpern dieselbe Ungleichheit in katalytischen Producten erregen könne, wie oft die Wärme oder ungleiche Temperaturen bewirken, und also, ob ungleich katalysirende Körper von einem gewissen zusammengesetzten Körper verschiedenartige katalytische Producte hervorbringen können? Ob diese Frage mit Ja oder Nein beantwortet werden soll, ist jetzt nicht möglich zu entscheiden. Eine andere Frage ist, ob Körper von katalytischer Kraft diese auf eine gröfsere Anzahl zusammengesetzter Körper ausüben, oder ob sie, wie es gegenwärtig noch scheint, gewisse katalysiren, ohne auf andere zu wirken? Die Beantwortung dieser und anderer Fragen mufs der künftigen Forschung überlassen bleiben. Hier genügt es schon, das Vorhandensein der katalytischen Kraft durch eine hinreichende Anzahl von Beispielen nachgewiesen zu haben. Wenden wir uns nun mit dieser Idee zu den chemischen Prozessen in der lebenden Natur, so geht uns hier ein ganz neues Licht auf.

Wenn die Natur z. B. das Diastas in den Augen der Kartoffeln (Jahresb. 1835, p. 283.) niedergelegt hat, und dasselbe übrigens nicht in den Wurzelknollen und in den daraus hervorsprossenden Keimen enthalten ist, so werden wir dadurch auf die Art geführt, wie sich die unlösliche Stärke durch katalytische Kraft in Gummi und Zucker verwandelt, und die Umgebung der Augen für die löslichen Körper, woraus der Saft in den aufwachsenden Keimen gebildet werden soll, zu einem Secre-

tionsorgane wird. Daraus folgt jedoch nicht, dafs dieser katalytische Prozefs der einzige im Pflanzenleben sein sollte, wir bekommen im Gegentheil dadurch gegründeten Anlafs zu vermuthen, dafs in den lebenden Pflanzen und Thieren tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen, und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes, woraus die Organe des lebenden Körpers bestehen, entdecken werden.

Zwei neue Arten organischer Atome.

Mitscherlich *) hat die Meinung aufgestellt, dafs zu den gewöhnlichen organischen Atomen noch 2 neue Arten derselben hinzugefügt werden müfsten. Die erste Art wird von solchen Körpern gebildet, welche Atome der ersten Zusammensetzungs-Ordnung, d. h. Oxyde von einem zusammengesetzten Radikal zu sein scheinen, die aber in der That Verbindungen von 2 oder mehreren zusammengesetzten Körpern sind, die sich auf dem höheren Grade von inniger Vereinigung befinden, der z. B. zwischen den Bestandtheilen des geglühten Gadolinits statt findet, wodurch sie weder als solche von einander getrennt, noch einer von ihnen durch einen anderen substituirt werden kann. Ein solches Beispiel würde der Traubenzucker liefern, welcher aus Alkohol, Kohlensäure und Wasser, worin derselbe auf katalytischem Wege zerlegt werden kann, besteht, oder die Naphthalinschwefelsäure, aus wel-

*) Poggend. Annal. XXXI. 631.

cher weder die Schwefelsäure noch das Naphthalin als solche geschieden werden können. Die zweite Klasse, welche nach Mitscherlich's Meinung sehr zahlreich sein kann, enthält ebenfalls Verbindungen von zwei zusammengesetzten Körpern, bei deren Vereinigung aber ein oder mehrere Atome von einem Elemente des einen sich mit einem oder dem andern Atome des andern Körpers verbinden, und damit aus dem neugebildeten Atome ausgeschieden werden. Weiter unten werde ich mehrere von Mitscherlich entdeckte Beispiele dieser Art anführen, wovon ich hier nur eins berühren will: Wenn sich 1 Atom Benzin (Jahresb. 1835, p. 345.) mit Schwefelsäure zu Sulfobenzid vereinigt, so scheiden sich aus dem Benzin 2 Atome Wasserstoff und aus der Schwefelsäure 1 Atom Sauerstoff, welche zusammen Wasser bilden, welches als solches nicht mehr ein Bestandtheil der neuen Verbindung ist *). Ich hoffe, dafs das nun Angeführte hinreichen wird, von dieser Idee einen Begriff zu erhalten. Ich verfolge die Entwickelung derselben nicht weiter, weil ich sie, wenn ich sie anders richtig aufgefafst habe, nicht theilen kann. Dagegen stimme ich sehr mit der Idee überein, womit Mitscherlich seine Abhandlung hierüber beginnt, und welche ich hier mit seinen eigenen Worten anführen will: »Für die

*) Diese Ansicht hat nur auf eine gewisse Bereitungsart Bezug, aber nicht auf irgend eine besondere Natur des Neugebildeten, welches aus Körpern darzustellen vielleicht einmal gelingen wird, welche gerade seine Bestandtheile sind. Bei der Bildung des Chlornatriums aus Natron und Salzsäure verhält es sich vollkommen eben so, darum aber gehört das daraus dargestellte Product zu keiner andern Art von Körpern, als das, was durch Vereinigung von Natrium und Chlor entsteht.

Entwickelung der Gesetze, nach welchen die organischen Verbindungen zusammengesetzt sind, ist es unstreitig nützlich, mehrere verschiedene Ansichten aufzustellen, und selbst wenn diese später unrichtig befunden werden, so verdient doch derjenige, der sie aufgestellt hat, Dank; wenn sie ihn oder Andere zur Entdeckung neuer Thatsachen geführt haben.«

Bei dem lebhaften Streben, womit gegenwärtig die Pflanzenchemie bearbeitet wird, kann es nicht fehlen, dafs sich nicht verschiedene Ansichten über die Beschaffenheit der Zusammensetzung organischer Atome geltend machen sollten, und zwar so viele beinahe, als möglich sind, von denen vielleicht viele so im Widerspruche stehen, als ob sie, im Fall das Zusammensitzen der Atome mit Augen gesehen werden könnte, absolut gleich richtig wären. Es ist gewifs, dafs wir nicht bestimmen können, wie die Atome relativ zusammensitzen; eben so gewifs ist es auch, dafs es in jedem Körper eine gewisse Ordnung der Zusammenlagerung gibt, ohne welche die Körper nicht die Eigenschaften haben würden, welche sie besitzen. So lange die einfachen Atome zusammensitzen, befindet sich in den zusammengesetzten Atomen wahrscheinlich nichts von den zusammengesetzten Körpern, aus deren Vereinigung sie entstanden sind, oder in welche sie zerlegt werden können. Dafs aber diese zusammengesetzten Körper wieder als solche daraus abgeschieden, und gewisse Körper sogar unter besonderen Umständen durch Vertauschung gegen andere daraus entwickelt und abgeschieden werden können, beruht auf der relativen Ordnung der Atome. Nur so lange, wie aus den mehr zusammengesetzten Atomen die zusammengesetzten Körper, woraus sie sich erzeugen,

wieder abgeschieden, oder durch andere in äquivalenter Menge ersetzt werden können, haben wir gewissermaſsen gegründete Veranlassung, sie als die Bestandtheile zusammengesetzterer Körper zu betrachten. Wenn es aber wiederum möglich ist, daſs durch eine gewisse Vereinigung von zusammengesetzten Körpern ein neuer hervorgebracht wird, der weder in dieselben wieder zerlegt, noch worin irgend ein Bestandtheil durch Aequivalente substituirt werden kann, so ist es eben so gewiſs, daſs die Ursachen davon in einer während der Entstehung der Verbindung vorgehenden Umsetzung der relativen Ordnung der elementaren Atome liegen, wodurch eben die Trennung eines von beiden gänzlich verhindert wird, ohne nicht das Ganze zu zerstören, gleich als ob darin gerade irgend eine innigere Vereinigung unter den zusammengesetzten Bestandtheilen, als in anderen organischen Atomen, statt gehabt habe, obwohl ich jedoch nicht die Möglichkeit einer solchen innigeren Vereinigung in Abrede stellen will; aber ich muſs hier wieder an das vorhin Gesagte erinnern, daſs nämlich verschiedene Ansichten öfters factisch gleich richtig sein können. Die Meinungen, wie z. B. die Aetherarten zusammengesetzt betrachtet werden müssen, sind verschieden. Ich habe im Jahresb. 1834, p. 192., zwei derselben aufgestellt, welche die meiste Wahrscheinlichkeit für sich haben, daſs nämlich der Aether eine Verbindung des Radikals C^4H^{10} mit 1 Atom Sauerstoff, oder eine Verbindung von C^4H^8 mit 1 Atom Wasser ist, von welchen ich die erstere als die wahrscheinlichere bezeichnete. Es ist inzwischen sehr leicht, mit einem aus der unorganischen Natur entnommenen Beispiel zu zeigen, daſs beide Ansichten, so lange sie als Betrach-

tungen über die noch zusammenhängenden Aetheratome gelten, und sie nicht mit irgend einer systematischen Ansicht in der Pflanzenchemie verknüpft werden, vollkommen gleich richtig sein können. Ich will als Beispiel das Eisenoxyd-Oxydul wählen, und seine Zusammensetzung in der nebenstehenden Figur ausdrücken. Sie ist hier mit Kreisen vorgestellt, und es ist klar, dafs sie dasselbe gelten möchte, als wenn sie aus sphärischen Atomen in derselben Ordnung construirt worden wäre, die drei mit + bezeichneten Kugeln bedeuten die Atome des Eisens, die vier weifsen Kugeln die Atome des Sauerstoffs. Wir betrachten das Eisenoxyd-Oxydul nun als eine Verbindung von 1 Atom Eisenoxyd, Kugeln 1 — 5, und 1 Atom Eisenoxydul, Kugeln 6 — 7. Auch wird dasselbe in diese Bestandtheile durch Reagentien zerlegt, und darin das Eisenatom 7 in der Natur öfters durch Mangan, Zink und Magnesium substituirt, wie auch die Eisenatome 1 und 2 ebenfalls oft durch Chrom und Aluminium substituirt werden. Diese Betrachtungsweise kann also nicht unrichtig sein. Aber wir haben mehrere solcher Oxyde, und Mangan, Kobalt und Blei (Mennige) bilden dergleichen. Wirken Säuren auf diese, so wird das Resultat ein anderes. Das Manganoxyd-Oxydul wird durch verdünnte Säuren auf dieselbe Weise zerlegt, durch concentrirte Salpetersäure aber in der Art, dafs das Radikalatom 2 mit dem Sauerstoffatom 3, und das Radikalatom 7 mit dem Sauerstoffatom 6 zusammentreten, und als 2 Atome Oxydul in der Säure aufgelöst werden, während das Radikalatom 1 mit den Sauerstoffatomen 5 und 4 als Superoxyd ungelöst bleibt. Auch die Mennige wird stets nur auf diese

Art zerlegt. Wenn nun das Manganoxyd-Oxydul, in Folge ungleicher electronegativer Kraft, worauf dasselbe einwirkt, auf beiderlei Art zersetzt wird, so ist es klar, dafs die Ungleichheit der Zersetzungsresultate auf irgend etwas anderem beruhen müsse, als auf einer ungleichen Zusammensitzungsart der einzelnen Atome, und es müssen also alle die erwähnten Oxydoxydule einen gleichen atomistischen Bau haben. Entsteht dann, wie es wirklich (Jahresbericht 1824, p. 117.) einmal statt fand, ein Streit, welche von den Formeln $\dot{Mn} + \dddot{Mn}$ oder $\dot{Mn}^2 + \ddot{Mn}$ die richtige sein möchte, so findet man, dafs keine von ihnen das zusammenhängende Atom, für welches sie absolut gleich richtig sind, betreffen, sondern dafs sie nur das Entwickelungsverhältnifs und die Zersetzungsproducte vorstellen. Dasselbe gilt auch vollkommen von dem Aether, ob er nämlich $= C^4 H^{10} + O$ ist, oder $= C^4 H^8 + H^2 O$, von dem Chlorwasserstoffäther, ob er $= C^4 H^{10} + Cl$ oder $= C^4 H^8 + 2 HCl$ ist, u. s. w., und dasselbe gilt für eine Menge von Verbindungen. Diese Betrachtung wird hoffentlich dazu beitragen, dem Streben, die Anordnungsart und Weise in den zusammensitzenden Atomen auszuforschen, seinen rechten Gesichtspunkt zu geben, und zeigen, wie unendlich weit wir durch die Zersetzungsproducte, vor Allem aber durch die Substitutionen, wo gewisse Körper gegen andere in äquivalenter Menge vertauscht werden, geführt werden können.

Einwirkung der keimenden Samen auf die Luft.

De Saussure *) hat über das Keimen der Samen und über die Veränderung, welche die Luft dabei erleidet, Versuche angestellt. Er fand, dafs es dabei für die Veränderungen der Luft, vorzüg-

*) Journ. für pract. Ch. III. 123.

lich in Rücksicht auf das relative Verhältnifs des Sauerstoffs, welcher verschwindet, und der Kohlensäure, welche gebildet wird, keine allgemeine Regel gibt. Von Waizen und Roggen scheint das Sauerstoffgas vollkommen durch Kohlensäuregas ersetzt zu werden, von den kleinen weifsen Bohnen wird mehr Kohlensäuregas entwickelt, als Sauerstoffgas aufgenommen wurde; bei anderen Samen findet das Umgekehrte statt. Diese Verschiedenheiten kann man selbst bei ein und denselben Samenkörnern, die nach dem Keimen mehr oder weniger fortgeschritten sind, beobachten, wie z. B. bei Lupinen; in der ersten Epoche ist die Bildung der Kohlensäure bedeutender als die Verzehrung des Sauerstoffs, in der späteren ist das Verhältnifs umgekehrt. Man sieht leicht ein, dafs es zwischen beiden Epochen eine Zeit gibt, wo die Absorption des einen Gases und die Entwickelung des andern sich gerade ausgleichen, wodurch die meisten Widersprüche unter den in dieser Beziehung gemachten Versuchen leicht erklärt werden können. Geschieht das Keimen dagegen im Sauerstoffgase, so wird davon immer mehr absorbirt, als dem dafür entwickelten Kohlensäuregas entspricht. Im Stickgase keimen Samen nicht, bringt man sie aber im aufgequollenen Zustande hinein, so entwickeln sie ein wenig Kohlensäuregas, ohne dafs sie absterben, was aber unvermeidlich erfolgt, wenn sie lange darin verweilen würden. Es sieht also beinahe aus, als wäre die Entwickelung der Kohlensäure für den Lebensprozefs erforderlich, so dafs, wenn in der umgebenden Luft der Sauerstoff fehlt, Kohlensäure entwickelt, und, im entgegengesetzten Falle, Kohlenstoff durch den Sauerstoff der umgebenden Luft oxydirt werde. Der Umstand, dafs die Samen

im Anfange und gegen das Ende des Keimens ungleich auf die Luft einwirken, kann so erklärt werden, dafs sie, so lange sie sich zu entfalten anfangen, zu wenig Berührungspunkte mit der Luft haben, durch dessen Sauerstoff ihr Kohlenstoff oxydirt werden könnte, dafs sie aber bei der weiteren Entfaltung hinreichende Berührungspunkte zur Oxydation ihres Kohlenstoffs erhalten. Bei allen Keimungen in atmosphärischer Luft verschwindet der Stickstoff derselben. Aber das Verhältnifs ist veränderlich, bisweilen verschwindet davon viel, in anderen Fällen nur sehr wenig. Diese Absorption scheint nicht blofs der Porosität der Samen zugeschrieben werden zu müssen, weil sie vorher der Luft hinreichend ausgesetzt waren, und dieselbe mit dem fortschreitenden Keimen gleichen Schritt hält. Je reicher jedoch die Luft, worin das Keimen geschieht, an Sauerstoff ist, um so mehr nimmt die Absorption des Stickstoffs ab. Erbsen, welche in einer Luft keimten, die zur Hälfte aus Sauerstoffgas bestand, nahmen daraus nur eine geringe Menge Stickgas auf. Aus diesen Verhältnissen zieht de Saussure den Schlufs, dafs die übrigen grünen Theile der Pflanzen vielleicht auch wohl Stickstoff aufsaugen möchten, obgleich es bis jetzt nicht möglich war, solches durch Versuche zu bestätigen, weil zu einer Untersuchung dieser Art Apparate erfordert werden, die die Bestimmung so geringer Volumveränderungen mit Sicherheit gestatten. Auch bei der Art von Gährung, welche z. B. die Erbsen erleiden, nachdem sie durch anhaltende Einweichung im Wasser ihr Keimungsvermögen verloren haben, fand de Saussure, dafs Stickgas absorbirt wurde, wenn sie damit in Berührung kamen.

Uebri-

Uebrigens mufs ich in Betreff des Details der Versuche auf die Abhandlung selbst verweisen.

Kleine Mengen von Alkalien befördern das Keimen, Säuren aber verhindern dasselbe.

Matteuci *) hat gefunden, dafs Samen, welche mit Wasser befeuchtet werden, in welchem sich kleine Mengen Kali oder Ammoniak befinden, lebhaft und rasch keimen; dafs aber das Keimen derselben, wenn jenes Wasser sehr geringe Mengen irgend einer freien Säure, z. B. Salpetersäure oder Essigsäure, enthält, sehr verlangsamt oder gänzlich verhindert werde.

Wirkung des gebrannten Thons in der Ackererde.

Sprengel **), welcher ebenfalls beobachtet hat, dafs Ammoniak in kleinen Mengen die Vegetation bis zu einer besonderen Ueppigkeit befördert, sucht darzulegen, dafs die Wirksamkeit, welche dem gebrannten Thon und der Asche, wie solche durch Verbrennung von Rasen erhalten werden, beizumessen ist, von Ammoniak herrührt, indem sie die Eigenschaft besitzen, in feuchtem Zustande aus der Luft dasselbe zu erzeugen oder aufzusaugen, vielleicht vermöge einer während des Brennens reducirten Portion Eisenoxyd (Jahresb. 1829, p. 115.). Denn als er eine so gebrannte und mit Wasser befeuchtete Erde in ein Gefäfs brachte und darüber geröthetes Lackmuspapier aufhing, wurde dieses sehr bald gebläut. War aber diese gebrannte Erde zuvor mit Humus vermischt, so zeigte sich diese alkalische Reaction zwar nicht, aber Wasser zog nach Verlauf von 8 Tagen daraus humussaures Ammoniak aus.

Ungleicher Aschengehalt

Eben so hat Sprengel ***) gefunden, dafs die Asche von Holz, je nachdem sie aus dem Kern

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 311.

**) Journ. für pract. Ch. I. 161.

***) A. a. O. p. 159.

in verschiedenen Theilen der Pafinzen. desselben, oder aus den, diesen umgebenden Lagen erhalten worden ist, ungleiche Mengen beträgt. Aus dem Kernholze erhielt er 0,270, aus dem Mittelholze 0,311, und aus der frischen lufttrocknen Rinde 0,532 Proc. Asche. Dabei zeigte sich, dafs das Kernholz viel mehr schwefelsaure Salze enthielt, als die übrigen Lagen, und die Rinde am wenigsten.

Pflanzensäuren. Leichte Unterscheidung einiger Pflanzensäuren mit Reagentien. Nach H. Rose *) können Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Aepfelsäure, auch wenn davon so kleine Mengen, oder so verdünnte Auflösungen derselben vorhanden sind, dafs keine andere Prüfung damit angestellt werden kann, auf folgende Weise unterschieden werden: Man bereitet sich ein möglichst gesättigtes Kalkwasser, weil es mit einem schwachen Kalkwasser nicht sicher gelingt; in dieses Kalkwasser tropft man die Säure. Entsteht eine Fällung, so ist sie entweder Weinsäure oder Traubensäure, und, wird diese Fällung durch hinzugefügten Salmiak wieder aufgelöst, so ist sie Weinsäure. Entsteht beim Vermischen des Kalkwassers mit der Säure keine Fällung, so erhitze man das Gemisch bis zum Sieden; findet hierbei Abscheidung eines Kalksalzes statt, so war es Citronensäure, im entgegengesetzten Falle Aepfelsäure. Hierbei mufs jedoch bemerkt werden, dafs, wenn man wenig Säure und viel Kalkwasser angewandt hat, die Trübung auch bei der zuletzt erwähnten Säure erfolgen kann, indem gesättigtes Kalkwasser in der Wärme auch getrübt wird.

Destillations-Producte der Pelouze **) hat die Destillations-Producte der Weinsäure und Traubensäure untersucht, und

---

*) Poggend. Annal. XXXI. 209.

**) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 297.

Weinsäure u. Traubensäure.

gefunden, daſs diese beiden Säuren dieselben Producte geben, daſs aber die Producte nach der Temperatur verschieden sind. Ueber freiem Feuer erhält man so concentrirte Essigsäure, daſs sie beinahe krystallisirt, sehr wenig Brenzweinsäure, die überdieſs mit so viel von andern Destillations-Producten untermischt ist, daſs man sie nur schwierig erkennen kann, Brandöl, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und, als Rückstand in der Retorte, Kohle. Zwischen +200 und 300° erhält man zwar dieselben Producte, aber in andern Verhältnissen, nämlich: kleinere Mengen Brandöl, gröſsere Mengen Kohlensäure und auch mehr Brenzweinsäure. Zwischen +175 und 190° erhält man nur kleine Spuren von Brandöl, dagegen aber Brenzweinsäure, Kohlensäure, so wie auch Wasser in Menge, und nur sehr wenig Essigsäure und Kohlenwasserstoffgas. Man braucht dann das Destillat nur etwas abzudunsten, um reine Brenzweinsäure krystallisirt zu erhalten. Da aber bei +175 bis 190° die Destillation so äuſserst langsam von statten geht, daſs man die Geduld dabei verlieren möchte, so zieht es Pelouze zur Darstellung der Brenzweinsäure vor, die Destillation zwischen 200 und 300° vorzunehmen.

Brenzweinsäure.

Bei dieser Gelegenheit hat Pelouze auch die Brenzweinsäure einer Untersuchung unterworfen, wobei er, vorzüglich in Betreff ihrer Mischung, zu anderen Resultaten gelangte, wie Gruner (Jahresb. 1834, p. 226.). Die Brenzweinsäure wurde auf folgende Weise dargestellt: Man destillirt Weinsäure bei einer Temperatur, die zwischen +200 und 300° fällt, destillirt das erhaltene Destillat nochmals, bis der Rückstand Syrupsconsistenz angenommen hat; jetzt wird die Vorlage gewechselt, und die

Destillation bis zur Trockne fortgesetzt. Das letzte Destillat enthält die Säure, welche man daraus entweder durch starke Abkühlung, oder durch Verdunstung über Schwefelsäure im luftleeren Raume gewinnt. Sie bildet jetzt unregelmäfsige, gelbe und brenzlich riechende Krystalle, die man zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge abprefst, in kochendheifsem Wasser auflöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, hierauf filtrirt und zum Krystallisiren hinstellt, worauf man sie farblos erhält. Diese Säure ist geruchlos, schmeckt der Weinsäure sehr ähnlich sauer, und ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Sie schmilzt bei + 100°, geräth bei +188° in's Kochen, kann aber nur schwierig überdestillirt werden, ohne dafs sich nicht ein Theil derselben zersetzt und zurückbleibt. Ihre Lösung trübt nicht Kalk-, Baryt- und Strontianwasser. Die Zusammensetzung und das Atomgewicht derselben wurde durch die Analyse des Bleisalzes bestimmt. Das Atomgewicht wurde gefunden =719, und die Zusammensetzung:

	Gefunden *).	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,11	5	52,80
Wasserstoff	5,30	6	5,10
Sauerstoff	42,59	3	42,10

Das hiernach berechnete Atomgewicht =719,638. Die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Krystallwasser, und entspricht folglich der Formel $C^5 H^6 O^3 + \dot{H}$.

*) Vergleicht man diese Analyse mit der von Gruner, so scheint es, als habe dieser, bei der Aufstellung der Resultate zur Berechnung, aus Versehen Kohlenstoff für Sauerstoff und umgekehrt geschrieben, weil sie nach dieser Umstellung ziemlich mit der obigen übereinstimmen würde.

Ihr *Kalisalz* ist zerfliefslich und schwer krystallisirbar; überschüssige Säure erzeugt damit kein saures Salz. Die Lösung der Brenzweinsäure trübt nicht das neutrale essigsaure Blei, fällt aber das basische sehr reichlich, und dieser Niederschlag löst sich sowohl in überschüssiger Brenzweinsäure, als auch in dem basischen Bleisalze auf. Sie trübt nicht die Lösungen der neutralen Salze von Baryt, Strontian, Kalk, Manganoxydul, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Aber das neutrale Kalisalz gibt mit Eisenoxydsalzen einen chamoisgelben Niederschlag, welcher 200 Theile Wasser zur Auflösung erfordert; mit essigsaurem Bleioxyd entsteht erst nach einer Weile eine weifse, flockige Fällung, mit dem basisch essigsauren Bleioxyd aber sogleich ein Niederschlag. In schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht dadurch ein grüner Niederschlag, welcher ungefähr 200 Theile Wasser zur Auflösung bedarf, und in dem salpetersauren Quecksilberoxydul eine reichliche weifse Fällung.

Brenztraubensäure.

Auch ich habe einige Untersuchungen über denselben Gegenstand angestellt. Ich hatte in der französischen Ausgabe meines Lehrbuches der Chemie, Bd. V. p. 84., angegeben, dafs die Traubensäure bei der trocknen Destillation eine Säure gebe, welche von eigenthümlicher Beschaffenheit zu sein schiene. Pelouze's Erklärung, dafs Weinsäure und Traubensäure nur eine einzige eigenthümliche Säure hervorbringen, nämlich die Brenzweinsäure, veranlafste mich, die mehrere Male unterbrochenen Versuche wieder aufzunehmen. Ich fand, gleich wie Pelouze, dafs die Destillations-Producte beider Säuren dieselben sind, dafs diese besonders in den relativen Verhältnissen sehr variirten, aus einer Ur-

sache, welche ich nicht wohl einsah, und welche nicht blofs in den verschiedenen Temperaturen liegen möchte, und dafs die Säure, welche Pelouze für fast krystallisirende Essigsäure genommen hat, eine eigenthümliche Säure ist, welche mit gleichzeitig erzeugter Essigsäure vermischt ist, und daher den Geruch derselben zeigt. Diese Säure nenne ich *Brenztraubensäure* (Acidum pyruvicum). Zu den meisten meiner Versuche diente verwitterte Traubensäure. Wird Traubensäure in sehr gelinder Wärme geschmolzen, so stöfst sie einen sauren, der Essigsäure ähnlichen Geruch aus, und verwandelt sich in eine caramelartige Masse, welche in der Luft feucht wird und klebrig bleibt. Versucht man diese zu krystallisiren, so erhält man eine in Körnern krystallisirte Säure und einen unkrystallisirbaren Syrup. Bleibt dieser Syrup einige Monate hindurch sich selbst überlassen, so schiefsen daraus allmälig körnige Krystalle von Traubensäure an. Sättigt man ihn mit kohlensaurem Zink, so erhält man ein im Wasser lösliches Zinksalz, welches ein anderes Salz zu sein scheint, als traubensaures Zinkoxyd; löst man es aber öfters auf, und läfst die Lösung freiwillig verdunsten, so schiefst dieses Salz daraus in Krystallen an, während eine extractähnliche Masse übrig bleibt. Sättigt man die Säure mit kohlensaurem Bleioxyd, so scheidet sich traubensaures Bleioxyd aus, und man erhält jenen extractähnlichen Körper sogleich abgeschieden. Diese halbzerflossene Säure ist folglich nicht eine neue Säure, sondern Traubensäure, chemisch mit einer neugebildeten Substanz verbunden, von welcher sie nachher getrennt werden kann.

Unterwirft man Traubensäure der Destillation

bei einer Temperatur von +200°, aber nicht darüber, so geht im Anfange eine farblose, hierauf gelbliche, sauer riechende Flüssigkeit über, welche aus Essigsäure und Brenzweinsäure besteht, und in Apotheken »Spiritus pyro-tartaricus« genannt zu werden pflegt. Die Masse bläht sich unaufhörlich auf, und kein brenzliches Oel wird bemerkt, fängt man aber das Uebergehende in ungleichen Portionen auf, so findet man, daſs die zuletzt erhaltene durch Wasser getrübt wird. Während der Operation entwickelt sich fortwährend Kohlensäuregas, welches den Geruch nach Essigsäure, oder selbst nach Ameisensäure verbreitet. In der Retorte hinterbleibt eine breiartige, geschmolzene Masse, woraus sich bei derselben Temperatur nichts mehr verflüchtigt, und welche beim Abkühlen zu einer kohlenähnlichen Masse erstarrt, worin mehrere Säuren enthalten sind, eine, welche beinahe schwarz und schwerlöslich in Weingeist, die zweite rostgelb, und die dritte ebenfalls schwarz, aber leichtlöslich in Weingeist und leicht schmelzbar ist. Alle röthen das Lackmuspapier, sind aber nur schwierig mit Sicherheit von einander zu trennen. Eine vierte darin vorkommende Substanz ist ein gelbes Harz, dessen Lösung in Weingeist nicht durch Bleizucker gefällt wird, wodurch es sich von den übrigen Harzen unterscheidet.

Das Destillat entwickelt bei der Rectification im Wasserbade, welche äuſserst langsam, aber sicher von statten geht, kleine Mengen Kohlensäuregas, welches gewiſs dazu beiträgt, daſs die Destillation einer so wenig flüchtigen Flüssigkeit bei einer so niedrigen Temperatur vor sich geht. Das zuerst Uebergehende enthält viel Essigsäure, aber die relative Menge derselben nimmt hierauf fortwährend ab.

Das zuletzt Uebergehende, welches ein spec. Gewicht bis zu 1,28 haben kann, besitzt eine dickflüssige Consistenz, einen schwachen Geruch und eine gelbe Farbe. In der Retorte bleibt ein Syrup, welcher sich bei der Temperatur nicht mehr verändert. Kaltes Wasser zersetzt diesen Syrup in eine harzähnliche und eine pechartige saure Substanz, welche gröſstentheils ungelöst bleibt. Verdunstet man die dabei erhaltene Lösung zur Syrupsdicke, und übergibt diesen Syrup der Ruhe, so krystallisirt daraus, im Fall dieses nicht schon während der Abkühlung erfolgt ist, Brenzweinsäure. Beträgt diese nur wenig, wie es oft der Fall ist, so geschieht die Auskrystallisation nur langsam.

Leichte Trennung von Krystallen aus vegetabilischen syrupsdicken Mutterlaugen.

Die Abtrennung der auskrystallisirten Säure geschieht ziemlich leicht, wenn man die breiartige Masse auf vielfach zusammengelegtes Filtrirpapier bringt, dieses auf eine Porzellantasse legt und mit einer Glasglocke bedeckt. Das Papier saugt allmälig den Syrup ein, und, wenn fast nichts mehr eingesogen wird, nimmt man die Krystallmasse mit dem obersten Papier ab und legt sie auf neues Papier. Das weggenommene Papier laugt man in einem Trichter aus, um das davon Eingesogene wieder zu erhalten. Sobald fast nur noch Krystalle übrig sind, behaucht man die innere Seite der Glasglocke und stellt sie wieder darüber, so zerflieſsen die extractartigen Substanzen, welche auf und zwischen den Krystallen noch befindlich sind, in der dadurch entstehenden feuchten Luft, so daſs sich die Krystalle auf diese Weise ziemlich vollständig davon trennen lassen. Ich habe versucht, statt dessen ein feuchtes Papier in der Glocke aufzuhängen; obschon man dabei seinen Zweck schneller erreicht, so wird doch dadurch ein so dünnes Liquidum er-

zeugt, daſs dieses auf die Krystalle auflösend wirkt. Dieser Handgriff ist so leicht und sicher, daſs ich ihn, ungeachtet seiner übrigen Geringfügigkeit, der Mittheilung werth halte.

Die von dem Papier eingesogenen Substanzen bestehen aus Resten von Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, einer extractartigen sauren Substanz, welche sich mit Basen zu extractartigen Salzen vereinigt, und erhalten wird, wenn zu der filtrirten Flüssigkeit, woraus jene Säuren durch Bleizucker gefällt worden sind, Bleiessig gesetzt wird, wobei sie in Verbindung mit Bleioxyd gefällt wird, und hiervon durch Schwefelwasserstoffgas wieder getrennt werden kann; und endlich einer durch Bleiessig nicht fällbaren, ebenfalls extractähnlichen und mit Wasserdämpfen flüchtigen Substanz. Diese beiden sind verbunden mit der sauren, pechartigen Materie, von welcher sie vermittelst Aether, in welchem diese sich nicht löst, getrennt werden können.

Nach dieser Aufzählung der mannigfaltigen Bestandtheile der Destillations-Producte, von denen sicher noch einige meiner Aufmerksamkeit entgangen sind, komme ich nun zu dem gereinigten Destillat der Brenzweinsäure. Dieses ist jedoch nicht farblos, entwickelt bei der Umdestillation, auch im luftleeren Raume, kleine Mengen Kohlensäuregas, und läſst einen geringen Rückstand zurück; Brenzweinsäure bildet sich dabei nicht. Auch findet sich darin Essigsäure, aber, so viel ich habe entdecken können, nicht Ameisensäure, wie sehr man auch Ursache haben könnte, diese darin zu vermuthen.

Die Brenzweinsäure erhält man auf folgende Weise rein: Man mischt die Säure, in kleinen Portionen, mit kleinen Mengen frisch gefälltem und

noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd *), welches sich im Anfange unter Aufbrausen auflöst, nachher aber als ein körniges Pulver wieder niederfällt; man setzt nun noch mehr kohlensaures Bleioxyd hinzu, und läfst die Flüssigkeit mit einem kleinen Ueberschufs von demselben 24 Stunden in Berührung, während welcher Zeit man sie oft umschüttelt, aber nicht erwärmt. In der Auflösung verbleibt essigsaures und saures traubensaures Bleioxyd, welche Lösung nach dem freiwilligen Eintrocknen noch mehr unlösliches Bleioxydsalz zurückläfst, wenn man den gebliebenen Rückstand mit Wasser behandelt. Das Bleisalz wäscht man mit Wasser aus, wobei sich etwas auflöst, suspendirt es jetzt in Wasser, und zersetzt es durch Schwefelwasserstoffgas, worauf man die Flüssigkeit filtirt und im luftleeren Raume verdunsten läfst. Die Brenztraubensäure bildet einen nicht flüssigen, dicken Syrup, welcher schwach gelb wird, obschon er sich lange farblos erhält und nicht krystallisirt, wie lange man ihn auch im luftleeren Raume behält. Sie schmeckt scharf sauer und hintennach ein wenig bitter, riecht äufserst schwach, aber, besonders beim Erwärmen, pikant. Sie mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen, und steht auf der Grenze zwischen flüchtig und nicht flüchtig, weil beim Erhitzen ein grofser Theil derselben zersetzt wird, selbst bei + 100° C., während ein anderer

*) Weil kohlensaures Bleioxyd ein bei mehreren Gelegenheiten sehr anwendbares Reagens ist, dessen Anwendbarkeit durch Trocknen bedeutend vermindert wird, so verwahre ich stets das ausgewaschene kohlensaure Bleioxyd in einer Flasche mit Wasser vermischt. Es versteht sich wohl von selbst, dafs es aus essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd gefällt worden, und absolut frei von andern Basen sein mufs.

Theil überdestillirt. Sie kann nicht durch Destillation aus ihren Salzen, weder für sich, noch mittelst Schwefelsäure, erhalten werden, weil dabei dieselbe Zersetzung vorgeht, wie bei der Säure allein. Durch die Analyse ihrer Salze mit Natron und Silberoxyd, welche beide ohne Wasser krystallisiren, habe ich ihr Atomgewicht und ihre Mischung bestimmt, und gefunden;

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	45,80	6	46,042.
Wasserstoff	3,68	6	3,763.
Sauerstoff	50,52	5	50,195.

Das Atomgewicht derselben habe ich gefunden = 994,44. Die Rechnung ergiebt 996,116. Sie enthält folglich bei derselben Anzahl von Atomen Sauerstoff, wie die Weinsäure, $1\frac{1}{2}$ mal so viel Basis. Will man dafür eine rationelle Formel entwerfen, und geht dabei von der über die Zusammensetzung der unorganischen Körper gemachten Erfahrung aus, dafs 5 Atome Sauerstoff 2 Atome eines Radikals voraussetzen, so entspricht sie der Formel $2C^3H^3+5O$, die Weinsäure aber $2C^2H^2+5O$. Nimmt man von der Brenztraubensäure 1 Atom Kohlensäure weg, so hat man die Brenzweinsäure. Bei der Zersetzung der Traubensäure entstehen also von 2 Atomen Traubensäure oder Weinsäure 1 Atom der Brenzsäure, 1 Atom Wasser und 2 Atome Kohlensäure.

Auch habe ich die meisten Salze dieser Säure untersucht, aber ich übergehe hier die erhaltenen Resultate, welche sich in meiner Abhandlung finden, die in dem Kongl. Vet. Acad. Handl. für dieses Jahr abgedruckt werden wird. Ich führe dar-

aus nur die höchst merkwürdige Eigenthümlichkeit dieser Säure an, dafs sie Salze von zwei Modificationen gibt. Die eine Modification entsteht, wenn diese Säure in der Kälte mit Basen gesättigt wird, und die Lösungen ohne Beihülfe von Wärme zur Krystallisation verdunsten. Sie krystallisiren, und die, welche sogleich niederfallen, bilden krystallinische Körner. Kocht man die Verbindungen, oder stellt man diese in der Wärme dar, so bleiben sie alle nach der Verdunstung gummiartig. Unvollständig geschieht dieses mit concentrirten Lösungen, wenn man sie kocht, aber unwiederherstellbar mit verdünnten Lösungen. Einige färben sich dabei gelb. Die Salze von Blei und Silber, welche für sich allein nicht so leicht gummiartig bleiben, fallen doch ungleich aus einer Auflösung eines gummiähnlichen und eines nicht gummiähnlichen Salzes nieder. Weil die Flüssigkeit bei der Bildung eines gummiähnlichen Salzes fast immer gelb wird, so scheint dabei eine innere Umsetzung der Bestandtheile statt zu finden, und sicher gehen einige Producte, welche nach der Umdestillirung zurückbleiben, mit in die Mischung der Salze.

Producte der Aepfelsäure bei der trocknen Destillation.

Pelouze *) hat die Aepfelsäure analysirt und der trocknen Destillation unterworfen, wobei er zu unerwarteten Resultaten von grofsem Interesse gelangte. Zuvörderst untersuchte er die Mischung der Aepfelsäure, und fand, was Liebig schon gefunden hatte, bestätigt, dafs sie nämlich isomerisch mit der Citronensäure ist. Das krystallisirte äpfelsaure Bleioxyd enthält 3 Atome Wasser. Die krystallisirte Aepfelsäure enthält auf 1 Atom Säure 1 Atom Wasser. Sie schmilzt bei + 83°, zersetzt

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 59.

sich bei + 176°, ohne zu verkohlen, und ohne irgend etwas anderes zu liefern als Wasser, in zwei Säuren, wovon die eine in die Vorlage übergeht, die andere aber in der Retorte zurückbleibt, zum Theil sich auch in dem Retortenhalse ansetzt. Beide sind krystallisirbar. Destillirt man bei einer Temperatur von + 200°, so erhält man fast nur die flüchtigere, erhält man dagegen die Aepfelsäure lange in einer Temperatur von + 150, so destillirt bloſses Wasser, während die Aepfelsäure in die weniger flüchtige Säure verwandelt wird. Die flüchtigere Säure ist von Pelouze Acide maléique (*Maleïnsäure*), und die weniger flüchtige Säure Acide paramaléique (*Paramaleïnsäure*) genannt worden. Da diese Namen sich nicht für die schwedische Nomenclatur eignen, so will ich mich für die erste des Namens »Brenzäpfelsäure« bedienen, und für die letzte »Fumarsäure,« auf den Grund, daſs diese in der Fumaria officinalis sich auch natürlich erzeugt, wie ich weiter unten zu zeigen Gelegenheit haben werde.

Diese beiden Säuren sind isomerisch, d. h. sie haben gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht. Sie entstehen auf die Weise, daſs von der Aepfelsäure ein Atom Wasser weggeht, und also von $C^4H^4O^4$ übrig bleibt $C^4H^2O^3$. Folgende Aufstellung zeigt ihre Mischung in Zahlen:

	Brenzäpfelsäure.	Fumarsäure.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,30	49,75	4	48,90
Wasserstoff	2,30	2,45	2	2,26
Sauerstoff	48,40	47,82	3	48,84

Das Atomgewicht derselben ist 618,223. Liebig *) hat diese Resultate wiederholt und bestä-

*) Annal. der Pharm. XI. 276.

tigt gefunden. Ich werde nun diese Säuren einzeln beschreiben. Die *Brenzäpfelsäure* (Acide maléique) krystallisirt in farblosen rhomboidalen Prismen, ist geruchlos und von saurem, hinterher widrigem Geschmack. Sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Die Lösungen sind sehr geneigt zu effloresciren. Sie schmilzt bei +130°, geräth bei +160° in's Kochen, und verliert dabei ihr chemisch gebundenes Wasser, welches 1 Atom auf 1 Atom Säure ausmacht. Es bleibt dann wasserfreie Säure zurück, welche durch eine rasch auf ungefähr +200° gesteigerte Hitze, und mit sehr tief geneigtem Retortenhalse ohne bedeutende Veränderung überdestillirt werden kann. Erhält man dagegen die Säure in einer Temperatur, welche +130° wenig übersteigt, so verwandelt sie sich in Fumarsäure. Kocht man sie in einem Kolben mit langem Halse, so dafs das Wasser nicht fortgehen kann, sondern wieder zurückfliefsen mufs, so nimmt sie dieses leicht auf, und geht dadurch in wasserhaltende Fumarsäure über.

Die Salze dieser Säure mit Alkalien sind leichtlöslich und krystallisirbar. Mit den alkalischen Erden bildet sie schwerlösliche Salze, welche zwar nicht sogleich niederfallen, sich aber bald in krystallinischen Blättern und Nadeln absetzen. Essigsaures Bleioxyd bewirkt in einer sehr verdünnten Auflösung dieser Säure einen weifsen unlöslichen Niederschlag, welcher sich nach einigen Minuten in glänzende, glimmerartige Blättchen verwandelt. Vermischt man concentrirte Lösungen von dieser Säure und essigsaurem Bleioxyd, so verwandeln sie sich in eine kleisterartige Masse, welche sich ebenfalls allmälig, besonders wenn man ein wenig Wasser hinzufügt, in dieselben krystallinischen Blättchen

umändert. Diese Blättchen enthalten 3 Atome Krystallwasser, welche sie in der Wärme leicht abgeben. Die Salze von Kupfer und Eisen sind schwerlöslich. Mit vegetabilischen Salzbasen bildet sie ebenfalls krystallisirende Salze.

Künstliche Fumarsäure.

Die *Fumarsäure* krystallisirt in grofsen, gestreiften, bald vierseitigen, bald sechsseitigen Prismen. Sie schmeckt scharf sauer, ist schwerlöslich in Wasser, wovon sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur 200 Theile erfordert. Sie erträgt eine Hitze von +200°, ohne zu schmelzen und ohne sich zu verflüchtigen. Ueber diese Temperatur hinaus erhitzt, verliert sie zuvörderst theilweise ihr chemisch gebundenes Wasser, und sublimirt hierauf. Sie gibt mit Kali ein strahliges, prismatisches, in Wasser leichtlösliches Salz. Auch mit Natron und Ammoniak bildet sie leichtlösliche Salze. Das Salz, welches sie mit Bleioxyd bildet, schlägt sich zwar nieder, nimmt aber nachher keine krystallinische Gestalt an, von heifsem Wasser wird es jedoch aufgelöst, fällt aber beim Erkalten wieder krystallinisch nieder; es enthält 3 Atome Wasser, welches es in der Wärme leicht abgibt. Die Salze derselben mit Kupfer und Eisenoxyd sind schwerlöslich, und das erstere grün, und das letztere gelb gefärbt. Das Silbersalz ist eben so unlöslich wie Chlorsilber, und fällt sogar nieder, wenn man die freie Säure mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mischt, welche nicht mehr als $\frac{1}{100000}$ Silbersalz gelöst enthält. In Salpetersäure aber ist es löslich.

Gesetz für die Entstehung

Pelouze *) hat, auf Veranlassung seiner Versuche über die Bildung, sowohl der beiden vorer-

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 306.

der Brenzsäuren. wähnten, als auch einiger anderen Säuren, durch trockne Destillation ein Gesetz aufgestellt, nach welchem die Erzeugung der Brenzsäuren vergehen soll. Dieses Gesetz lautet so: »Eine Brenzsäure, zu welcher man eine gewisse Anzahl Atome Kohlensäure oder Wasser, oder beide zugleich setzt, stellt stets die Zusammensetzung derjenigen Säure vor, aus welcher sie entstanden.« In andern Worten ausgedrückt, will dieses Gesetz sagen: Wenn eine Brenzsäure aus einer andern Säure durch trockne Destillation entsteht, so bildet sich neben her nichts Anderes, als Kohlensäure oder Wasser, oder beide zugleich. Dieses Gesetz, welches unrichtig zu sein scheint, weil nämlich Erfahrungen vorliegen, daſs eine Menge solcher Substanzen dabei erzeugt werden, unterstützt er mit der Erfahrung, daſs es eine gefärbte und eine ungefärbte Destillation gäbe. Bei der ungefärbten Destillation bilden sich nur die oben angeführten Producte, und sie geschieht bei der niedrigsten dazu nöthigen Temperatur. Sobald diese Temperatur überschritten wird, so bewirkt dieselbe eine gleichzeitige Zersetzung anderer Art, welche dann fortschreitet neben und unabhängig von einander. Bedenkt man, daſs eine so neugebildete Säure auf die noch unveränderte Muttersäure eine katalytische Wirkung ausüben kann, so wird eine solche zweifache und von einander unabhängige Art von Zersetzung wahrscheinlicher, als sie auf dem ersten Blick scheinen möchte. Inzwischen, wenn es einerseits nicht geleugnet werden kann, daſs solches in gewissen Fällen richtig ist, so folgt daraus nicht, daſs es für alle und vielleicht nicht einmal für die meisten Fälle als richtig anzusehen ist. Es liegt keine gültige Ursache der Vermuthung zu Grunde, daſs, auſser Wasser und Kohlensäure, nur

eine

eine ternäre Verbindung eher entstehen sollte, wenn diese stark sauer ist, als wenn sich dieselbe den indifferenten Substanzen nähert. Weil man aufserdem eine willkührliche Anzahl von Atomen von einer Substanz annehmen kann, welche zur Bildung einer willkührlichen Anzahl von Atomen einer andern Substanz dienen, so findet man in den meisten Fällen stets etwas, was sich mit geraden Atomen Wasser und Kohlensäure zugleich endigt. Mit einem Wort: Pelouze's Bemerkung entbehrt keinesweges Interesse, dieselbe aber als ein Gesetz zu betrachten, würde meiner Meinung nach übereilt sein.

Natürliche Fumarsäure.

Winckler *) hat gezeigt, dafs man aus dem mit gehöriger Sorgfalt bereiteten Extracte von Fumaria officinalis die Säure krystallisirt erhält, welche er Fumarsäure nennt (Jahresb. 1833, p. 210., und Jahresb. 1834, p. 247.), wenn man nämlich dasselbe mit ein wenig Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt und einige Zeit an einen kühlen Ort stellt. Die erhaltenen Krystalle werden hierauf mit kaltem Wasser abgewaschen, in kohlensaurem Kali aufgelöst, und die Auflösung mit 10 Mal so viel Wasser vermischt, als man Säure auflöste. Die Auflösung wird bis zum Kochen erhitzt und mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich eine harzähnliche Materie absondert. Die siedendheifs filtrirte Flüssigkeit setzt nun die Säure in Krystallen ab, welche, wenn die Lösung nicht mit Blutlaugenkohle vermischt und eine Stunde lang digerirt worden war, gefärbt ausfallen kann. Man erhält 2½ Unze von 100 Pfund Kraut. Winckler hat auch einige Salze dieser Säure beschrieben, in

*) Buchner's Repert. XLVIII. 39.

Betreff welcher ich auf seine Abhandlung verweise. Demarçay *) hat gezeigt, dafs diese Säure gleiche Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften mit Pelouze's Paramaleinsäure (Acide paramaléique) hat. Die Säuren, welche Demarçay untersucht hat, waren Liebig zugesandt worden, die eine von Winckler und die andere von Pelouze.

Aconitsäure. Im Zusammenhange hiermit habe ich zu erwähnen, dafs die krystallisirte Säure, welche sich bildet, wenn man Citronensäure in einer Temperatur von ungefähr +200° geschmolzen erhält, und welche, wie ich in meinem Lehrbuche der Chemie, deutsche Ausgabe 1833, Bd. 2. p. 145., angegeben habe, grofse Aehnlichkeit mit der Aconitsäure hat, von Dahlström zugleich mit der Aconitsäure selbst untersucht worden ist, welcher fand, dafs beide gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht mit den beiden vorhergehenden Säuren haben, also nach der Formel $C^4H^2O^3$ zusammengesetzt sind. Aber sie sind nicht Fumarsäure; in wie weit aber beide unter einander identisch, oder ob sie nur isomerisch sind, und wie sie sich zu der Brenzäpfelsäure verhalten, hat Dahlström noch nicht durch ausführliche Versuche mit der nöthigen Zuverlässigkeit bestimmen können.

Bernsteinsäure. Felix d'Arcet **) hat einige Versuche mit der Bernsteinsäure angestellt. Die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser. Sie schmilzt bei +180°; erhitzt man sie einige längere Zeit bis zu +140°, so verliert sie die Hälfte ihres Wassers, und es hinterbleibt eine Säure, welche aus 2 Atomen Säure und 1 Atom Wasser besteht, die sich in schönen

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 429.

**) Journ. für pract. Ch. III. 212.

Krystallen sublimirt. Mit ihrem ganzen Wassergehalt kommt sie bei +235° in's Kochen und sublimirt, obgleich dabei Wasser fortgeht, so daſs das Sublimat ein Gemisch von beiden ist.

Destillirt man die Bernsteinsäure mit einem Alkali oder bernsteinsaurem Kalk, so geht eine dem Benzin analoge flüchtige Flüssigkeit über, welche d'Arcet *Succinin* genannt hat. Wird Bernsteinsäure in Ammoniakgas erhitzt, so erhält man einen farblosen Körper, welcher nicht mehr bernsteinsaures Ammoniak ist. Er löst sich leicht in Wasser und Alkohol, und krystallisirt in groſsen Tafeln. Kali entwickelt daraus nur in höherer Temperatur Ammoniak. D'Arcet nennt diesen Körper *Succinamid*.

Succinamid.

Benzoësäure. Reinigung derselben.

Righini *) empfiehlt für die Benzoësäure folgende Reinigungsmethode auf nassem Wege. Die Benzoësäure wird in der 4- bis 5fachen Menge kochender Schwefelsäure, die mit 6 Mal so viel Wasser verdünnt ist, aufgelöst, die kochende Lösung mit Blutlaugenkohle vermischt, und dann noch siedendheiſs filtrirt. Beim Abkühlen krystallisirt die Benzoësäure rein aus, und die Schwefelsäure hält die färbenden Substanzen zurück. Will man die Säure in groſsen Krystallen haben, so löst man sie in kochendem Weingeist bis fast zur Sättigung auf, und läſst den Weingeist im Wasserbade verdunsten.

Benzoëschwefelsäure.

Mitscherlich **) hat eine Verbindung der Benzoësäure mit Schwefelsäure entdeckt, verschieden von der sogenannten Benzinschwefelsäure, welche ich bereits im vorigen Jahresbericht erwähnt

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 443.

**) Lehrbuch der Chemie von E. Mitscherlich. Berlin 1834. I. 625. — Poggend. Annal. XXXII. 227.

habe, und auf welche ich weiter unten zurückkommen werde. Die neue Säure hat den Namen *Benzoëschwefelsäure* erhalten, und ist Weinschwefelsäure, in welcher der Aether durch Benzoësäure ersetzt ist.

Diese Säure wird erhalten, wenn man in einem Mörser zu wasserfreier Schwefelsäure kleine Portionen Benzoësäure bis zum Ueberschufs setzt. Das Gemisch erhitzt sich, wird zähe und durchscheinend. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich die überschüssig zugesetzte Benzoësäure ab, und in der erhaltenen Lösung befindet sich Benzoëschwefelsäure und eine Portion wasserhaltige Schwefelsäure, deren Vorhandensein nicht umgangen werden kann. Die Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Baryt gesättigt; hierbei erzeugt sich schwefelsaure Baryterde, welche niederfällt, und benzoëschwefelsaure Baryterde, welche gelöst bleibt, deren Lösung man filtrirt, abdunstet, und bei einer gewissen Concentration mit so viel auf gleiche Weise erhitzter Salzsäure vermischt, dafs sie von dem aufgelösten Salze die Hälfte der Baryterde aufzunehmen hinreicht; beim Erkalten krystallisirt nun doppelt benzoëschwefelsaure Baryterde, die in Wasser schwer löslich ist, und durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. Man löst jetzt das erhaltene Salz in Wasser, fällt die Baryterde genau durch Schwefelsäure aus, filtrirt und verdunstet, wobei man erhitzen kann bis zu $+150°$, ohne dafs die Flüssigkeit zum Sieden kommt. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in Krystallen aus, welche in trockner Luft sich erhalten, in feuchter aber zerfliefsen. Die Zusammensetzung dieser Säure kann, nach den von Mitscherlich damit angestellten Versuchen, durch die Formel $\dddot{S}\dot{H} + \dddot{S}\dddot{Bz}$ vorgestellt werden,

d. h. die Säure besteht aus 1 Atom schwefelsauren Wassers und 1 Atom schwefelsaurer Benzoësäure. Diese Säure erträgt, ohne zersetzt zu werden, eine höhere Temperatur als $+150^{\circ}$, auch wird sie nicht beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt. Sie bildet eigenthümliche Salze. In den neutralen Salzen hat die Schwefelsäure eben so viel Basis gesättigt, als wenn sie nicht mit Benzoësäure verbunden wäre, in den sauren aber ist bloſs das Wasseratom durch eine andere Basis ersetzt. In dieser Hinsicht gleicht sie der Indigoschwefelsäure, weicht aber von der Weinschwefelsäure ab. Ihre Salze können auf die Weise nicht zersetzt werden, daſs Benzoësäure dabei frei werde. Man kann sie nach Gefallen lange Zeit hindurch mit Baryterdehydrat kochen, ohne daſs sich dabei schwefelsaure Baryterde bildet. Die sauren Salze krystallisiren besonders gut. Man erhält sie durch directe Vereinigung der Basen mit dieser Säure, oder aus den Baryterdesalzen derselben, welche mit einem schwefelsauren Salze, worin die gewünschte Basis enthalten ist, vermischt werden, so daſs dadurch genau die Baryterde ausgefällt wird. Das saure Baryterdesalz erfordert 20 Theile Wasser zur Auflösung, und enthält 9,6 proc. oder 3 Atome Krystallwasser. — In Rücksicht auf das, was ich im letzten Jahresberichte, p. 227., über die beiden verschiedenen Ansichten der Zusammensetzung der Benzoësäure angeführt habe, scheint die Existenz dieser Säure, welche wasserfreie Benzoësäure enthält, gleich wie diese in ihren Salzen auch wasserfrei vorkommen kann, nicht zu Gunsten der Hypothese zu sprechen, zufolge welcher die wasserhaltige Benzoësäure, analog anderen wasserhaltigen Säuren, nicht benzoësaures Wasser ist, sondern eine Verbindung von

1 Atom Benzin mit 2 Atomen Kohlensäure. Wir werden weiter unten auf mehrere Umstände kommen, welche diese Meinung auch nicht zu unterstützen scheinen. Besonders mufs ich noch hinzufügen, dafs ich zur Prüfung dieser Hypothese die Kraft untersucht habe, mit welcher die benzoësauren Kali- und Natronsalze das Wasser zurückhalten, und gefunden, dafs sie bei einer Temperatur unter +100° alles Wasser verlieren, was nicht geschehen dürfte, wenn dasselbe ein wesentlicher Bestandtheil des negativen Theils der Salze wäre.

Zimmtsäure. Die von Dumas und Peligot entdeckte Zimmtsäure werde ich weiter unten beim Zimmtöl anführen.

Fettsäure. Im Zusammenhange mit den Versuchen über das Zimmtöl haben Dumas und Peligot *) auch eine andere Säure, welche mit der vorhergehenden grofse Aehnlichkeit hat, untersucht, nämlich die Fettsäure, von welcher ich 1806 **) darzulegen suchte, dafs sie nur unreine Benzoësäure sei. Sie fanden die Mischung derselben, wie folgt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,28	10	59,8
Wasserstoff	9,21	18	8,8
Sauerstoff	30,51	4	31,4

Das Atomgewicht =1277,7; aus der Analyse des Silbersalzes fanden sie es aber =1184, woraus also folgt, dafs die krystallisirte Säure nach der Formel $=C^{10}H^{16}O^{3}+\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Das für die wasserfreie Säure berechnete Atomge-

*) Annales de Ch. et de Ph. LVII. 332.

**) Afh. i Fysik etc. I. 171. — Gehlen's Journ. für Ch. und Ph. II. 275.

wicht würde 1165,2 sein. Hieraus schliefsen sie, dafs ich mich bei der Vergleichung derselben mit Benzoësäure geirrt habe, und dafs diese Säure also nicht Benzoësäure, sondern eine Fettsäure sei. Ohne die Richtigkeit dieses Schlusses bestreiten zu wollen, erinnere ich hier doch an einen meiner Versuche, welcher vielleicht bei dieser Gelegenheit in Erwägung gezogen werden mufs, dafs nämlich, wenn die Fettsäure mit Kali gesättigt und das dabei entstehende eingetrocknete Salz in wasserfreiem Alkohol aufgelöst wird, so erhält man in dem aufgelösten Salze eine Säure, welche alle Eigenschaften der Benzoësäure besitzt, wobei aber eine Portion eines anderen Salzes ungelöst bleibt, welches durch doppelte Wahlverwandtschaft die Niederschläge erzeugte, durch welche die Fettsäure in ihrem rohen Zustande sich von der reinen Benzoësäure unterscheidet. Dieser Gegenstand verdient von Neuem untersucht zu werden.

Baldriansäure.

Zu den im vorigen Jahresberichte, p. 241., angeführten Mittheilungen über die Baldriansäure ist jetzt hinzuzufügen, dafs Trautwein *) das specifische Gewicht derselben zu 0,930 gefunden hat, und dafs die wasserhaltige, specifisch schwerere Säure flüchtiger sei und zuerst überdestillire. Nach seinen Versuchen hat das zuerst Uebergehende ein spec. Gew. von 0,95, aber hierauf wird es allmälig niedriger bis zu 0,93, welches sich nun bei allen folgenden Portionen gleich bleibt. Eine Baldriansäure von diesem spec. Gewicht läfst sich mit Terpentinöl in allen Verhältnissen mischen, was zufolge der Versuche von Trommsdorff mit der Säure

*) Archiv für Ch. und Mineral. von Kastner. VIII. 284.

nicht der Fall ist, welche ein spec. Gewicht von 0,944 hat.

Gerbstoff. In dem vorigen Jahresberichte, p. 229., führte ich Pelouze's vortreffliche Untersuchung über den Gerbstoff und dessen Zusammensetzung an. In Betreff der von ihm aufgestellten atomistischen Formel für die Zusammensetzung des Gerbstoffs, welche ganz dieselbe ist, die ich aus meinen Versuchen zog, hat Liebig *) bemerkt, dafs weder die von Pelouze, noch die von mir gegebene mit der übereinstimme, welche er durch die Analyse des von Pelouze erhaltenen reinen Gerbstoffs gefunden habe. Verwandele man dagegen die Formel $C^{18}H^{18}O^{12}$ in $C^{18}H^{16}O^{12}$ um, so würde dadurch das Resultat der Analysen untadelhaft damit übereinstimmend. Folgende Vergleichung zwischen den erhaltenen Resultaten und Liebig's neuer Formel wird hinreichend ausweisen, welche Wahrscheinlichkeit sie für sich hat.

	Berzelius.	Liebig.	Pelouze.	Atome.	Berechn.
Kohlenstoff	52,5	52,506	51,30	18	51,182
Wasserstoff	3,8	4,124	3,83	16	4,178
Sauerstoff	43,7	43,370	44,87	12	44,640

Was das von mir vor 22 Jahren berechnete Resultat betrifft, so geschah diese Rechnung zu einer Zeit, wo die Atomgewichte weder vom Wasserstoff noch Kohlenstoff richtig bekannt waren. Seitdem diese durch die gemeinschaftlichen Versuche von Dulong und mir berichtigt worden sind, sind wohl die Zahlen in den procentigen Resultaten berichtigt worden, aber ohne irgend eine eigentliche Anwendung auf die Formeln davon zu machen.

*) Annal. der Pharm. X. 172. 210.

Abweichungen von der eben angegebenen Formel zeigen sich in allen Analysen; aber diese finden offenbar in der grofsen Veränderlichkeit des Gerbstoffs ihren Grund, wobei derselbe aus dem Farblosen in's Gelbe, selbst in's Braune übergeht. Hierbei vermehrt sich der Kohlenstoffgehalt, und der Wasserstoffgehalt wird vermindert. Inzwischen führt Liebig folgenden Umstand als Beweis der Richtigkeit seiner gegebenen Formel an. Pelouze hat nämlich gefunden, dafs der Gerbstoff in Berührung mit Sauerstoffgas sich allmälig in Gallussäure verwandelt, während sich fortwährend Kohlensäure bildet. Hierbei bleibt das Volum des Sauerstoffgases unverändert. Dieses Factum kann nach der früheren Formel nicht richtig sein, wie das folgende Schema ausweist:

Ein Atom Gerbstoff	$18C + 16H + 12O$
Zwei Atome wasserhaltige Gallussäure	$14C + 16H + 12O$
Gehen ab	$4C$,

welche Kohlensäure bilden. Wären 18 Atome Wasserstoff in dem Gerbstoff enthalten, so blieben 2 Atome Wasserstoff übrig; würden diese zu Wasser oxydirt, so müfste sich das Volum des Sauerstoffgases vermindern. — Uebrigens hat auch Pelouze die gröfsere Wahrscheinlichkeit der Liebig'schen Formel anerkannt.

Picrotoxinsäure und Unterpicrotoxinsäure.

Pelletier *) und Couërbe haben bei einer Analyse der Cockelkörner aufs Neue das Picrotoxin untersucht. Während Boullay, welcher dasselbe entdeckte, darin eine Basis gefunden zu ha-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 181. 196.

ben behauptete, suchen sie nun zu beweisen, dafs dasselbe eine Säure sei, welche sie Picrotoxinsäure nennen. Das Wichtigste, was sie davon anführen, besteht in Folgendem:

Es krystallisirt nach ungleichen Umständen verschieden, gewöhnlich in Nadeln, aber oft in seidenglänzenden, haarförmigen, biegsamen Fasern, durchscheinenden Blättern, strahligen und warzenförmigen Massen, oder harten, körnigen Krystallen. Zur Auflösung bedarf es 150 Theile Wassers von $+14°$, aber nur 25 Theile siedenden Wassers. Es löst sich auch in Säuren auf, krystallisirt aber daraus, ohne dafs irgend etwas davon mit in die Krystalle eingeht. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit anfangs gelb, dann safranroth; in der Wärme findet Verkohlung und Schwärzung statt. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure; dagegen löst es sich mit Leichtigkeit in verdünnten Alkalien, und bleibt in der Auflösung zurück, woraus Säuren dasselbe aber ausscheiden. Durch concentrirte Lösungen der kaustischen Alkalien wird es zerstört und in eine dunkel gefärbte Masse verwandelt, welche durch Säuren als ein braunes Pulver ausgeschieden wird. Es verbindet sich auch mit den Erden und Metalloxyden zu Salzen, von welchen einige, wie es scheint, krystallisiren, denn bestimmte Angaben sucht man in dieser Arbeit vergebens. Mit Bleioxyd bildet es eine lösliche Verbindung, welche nicht krystallisirt, aber durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Es vereinigt sich mit den vegetabilischen Salzbasen, sogar mit Narcotin, und gibt mit den meisten derselben krystallisirbare Verbindungen. Kocht man z. B. 4 Theile Picrotoxin und 1 Theil Brucin mit Wasser, und filtrirt kochend*heifs*, so gesteht alles zu einer Masse von biegsa-

men, mattweifsen Nadeln. Da das Atomgewicht des Brucins mehr als doppelt so grofs wie das des Picrotoxins ist, wie wir weiter unten sehen werden, so wandten sie dabei mehr als 8 Mal so viel Picrotoxin an, als von dem Brucin gesättigt werden konnte, und da die Löslichkeit des Brucins in siedendem Wasser, im Vergleich zu Picrotoxin, nur unbedeutend ist, so ist es klar, dafs diese Krystalle vorzüglich Picrotoxin und nicht ein Brucinsalz gewesen sind.

Weil Picrotoxin nicht das Lackmuspapier röthet, und sich folglich nicht wie eine Säure verhält, so suchten sie ein anderes Verhalten auf, welches den Namen Picrotoxinsäure rechtfertigen könnte; sie liefsen nämlich auf eine Verbindung des Picrotoxins mit einem Alkali die Volta'sche Säule einwirken, und fanden, dafs das Picrotoxin sich an dem negativen Pole in Krystallen ablagerte, während das Alkali sich zum positiven Pole begab. Aber diese Beobachtung gibt ebenfalls keinen Grund, das Picrotoxin eine Säure zu nennen, indem man dann mit demselben Rechte das Wasser, den Zukker, das Gummi, die Harze, mit einem Wort, einen grofsen Theil der Pflanzenkörper auch Säuren nennen könnte; es liegt aber in der Natur der Sache, dafs wir unter Säuren die relativ electronegativeren Körper verstehen, welche electronegative Eigenschaften bis zu einem bestimmteren Grade zu erkennen geben. In Rücksicht auf die Zusammensetzung sind ihre Versuche höchst unbefriedigend. Das Atomgewicht bestimmten sie durch die Analyse der Verbindung mit Bleioxyd, welche bei einem Versuche 0,48, und bei einem andern 0,45 Bleioxyd gab. Der erste Versuch gibt 1510,7, und der letzte 1704,4 als Atomgewicht. Durch bessere Versuche näher

zu kommen, oder zu bestimmen, ob eines von diesen richtig sei, scheint ihnen nicht eingefallen zu sein. Sie nehmen 1510,7 als das richtige Atomgewicht an. Hierauf geben sie die Zahlen der Analyse, ohne solche irgend zu rechtfertigen, auf folgende Weise an:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,91	12	60,96
Wasserstoff	6,00	14	5,80
Sauerstoff	33,09	5	33,24

Das darnach berechnete Atomgewicht würde 1504,516 sein. Da wir 3 Jahre früher eine Analyse des Picrotoxins von Oppermann erhalten haben (Jahresb. 1833, p. 225.), publicirt in der gelesensten Zeitschrift Europa's, welche in den Zahlen nahe mit der eben angeführten übereinstimmt, so gibt Auslassung der Data für die Berechnung stets Veranlassung zu dem Verdacht, dafs das Resultat nach einem von den gefundenen Atomgewichten corrigirt ist.

In den Schalen der Cockelkörner fanden sie eine andere Säure. Die Schalen werden mit Alkohol ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibende Extract wird zuerst mit reinem Wasser ausgezogen, hierauf mit angesäuertem Wasser, welches einen basischen Körper auszieht, worauf wir unten wieder zurückkommen, zuletzt mit Aether, welcher Harz und Fett auflöst. Der gebliebene Rückstand ist nun die neue Säure, welche sie Unterpicrotoxinsäure nennen. Sie ist braun, formlos, unlöslich in Wasser und Aether, auflöslich in Alkohol. Sie erweicht in kochendem Wasser, löst sich aber nicht auf. Alkalische Flüssigkeiten lösen sie auf, und Säuren fällen sie aus dieser Auf-

lösung in Flocken. Und das ist alles, was sie davon angeführt haben. Durch die Analyse, bei welcher keine Sättigungs-Capacität untersucht ist, und keine Details angeführt sind, bei welcher ferner die mittleren Zahlen von 3 Analysen zur Berechnung der procentigen Zusammensetzung genommen wurden, fanden sie, dafs diese Säure von jedem Elemente 1 Atom weniger enthalte als das Picrotoxin. Daher der Name Unterpicrotoxinsäure. Diese Abhandlung hat die Eigenschaft, deutlich zu zeigen, wie neue Säuren nicht untersucht, beschrieben, analysirt und benannt werden müssen. Auch ist sie von Liebig *) kritisirt und in ihr wahres Licht gestellt, wofür ihm Freunde zuverlässiger Arbeiten für die Wissenschaften stets dankbar sein werden.

Brunnensäure.

Haenle **) hat bei der Untersuchung eines eisenhaltigen Wassers, welches in einem auf dem Gute Spierlinsrain, in der Nähe von Lahr, gegrabenen Brunnen vorkommt, eine der Quellsäure ähnliche organische Säure gefunden, die aber durch mehrere Eigenschaften bestimmt davon verschieden ist, und daher Brunnensäure (Acidum puteanum) von ihm genannt worden ist. Diese Säure scheidet sich aus dem Wasser mit Eisenocher, woraus man sie durch Kochen mit kaustischem Kali erhält; aus der neutralisirten Auflösung wird diese Säure nicht, wie es mit der Quellsäure der Fall ist, durch essigsaures Kupferoxyd gefällt, aber vollständig durch neutrales essigsaures Bleioxyd. Der braune Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltene braune Flüssigkeit verdunstet; so hin-

---

*) Annal. der Pharm. X. 203.

**) Kastner's Archiv für Ch. und Meteor. VIII. 399.

terbleibt die Brunnensäure in Gestalt eines firnifsartigen Ueberzugs auf dem Glase, wovon sie sich leicht in glänzenden, durchscheinenden, gelbbraunen Stücken ablöst. Sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer und zugleich etwas zusammenziehend, löst sich leicht in Wasser, röthet Lackmus stark, ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol, und wird dadurch aus einer concentrirten Lösung in Wasser gefällt. Sie gibt bei der trocknen Destillation Ammoniak, welches vorzüglich bemerkbar ist, wenn man vorher ein wenig kaustisches Kali zusetzt. Mit den Alkalien gibt sie extractähnliche Salze. Das Salz mit Ammoniak wird beim Abdunsten sauer. Eisenoxydul erzeugt damit ein lösliches, Eisenoxyd ein unlösliches, Eisenoxyd und Ammoniak aber ein lösliches Doppelsalz. Mit Bleizucker und auch mit Bleiessig gibt sie einen reichlich weifsen, in's Gelbe sich ziehenden, mit essigsaurem Kupferoxyd einen schmutzig weifsgelben Niederschlag. Da keine Fällung mit brunnensaurem Kali geschieht, so scheint ein lösliches Doppelsalz zu existiren. Salpetersaures Silber erzeugt damit einen schmutzig braungelben, in kaustischem Ammoniak löslichen Niederschlag. Nach dieser Untersuchung will es scheinen, als gäbe es mehrere Arten solcher Säuren, welche, wie die flüchtigen Fettsäuren, ein gemeinschaftliches Genus bilden.

Pflanzenbasen. Ammoniakgehalt derselben.

Matteuci *) hat das Räthsel zu lösen versucht, in wie weit die 2 Atome Stickstoff, welche in jedem Atom der vegetabilischen Salzbasen enthalten sind, sich in einer solchen Gestalt befinden, dafs die basischen Eigenschaften jener Basen von einem Doppelatom Ammoniak abhängig betrachtet

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 317.

werden können. Um dieses zu bestimmen, hat er seine Zuflucht zu den zersetzenden Wirkungen der Electricität genommen, und gefunden, daſs z. B. Narcotin, welches keine alkalische Reaction zeigt, eine solche auf der negativen Seite erregt, und aus dem Morphin sich so viel Ammoniak entwickelt habe, um damit eine blaue Lösung mit Kupferoxyd zu bilden. Diese Angabe läſst vieles zu wünschen übrig, aber die Idee verdient weiter verfolgt zu werden, auf eine solche Weise, daſs dadurch die Zweifel hinweggeräumt werden.

Wirkung der Salzbilder auf Pflanzenbasen.

Blengini *) hat die Wirkung von Jod und Brom auf einige Pflanzenbasen untersucht. Auch dieser Gegenstand ist nicht erledigt und erfordert von theoretischer Seite genaue Versuche. Es ist bekannt, daſs Salzbilder sich nicht ohne Umsetzung der Bestandtheile mit Salzbasen verbinden. Die Aufgabe betrifft also die Ausmittelung der Art dieser Umsetzung. Das Resultat, welches Blengini aus seinen Versuchen zieht, ist, daſs diese Basen die Bildung einer Wasserstoff- und einer Sauerstoff-Säure des Salzbilders veranlassen, welche sich mit der Pflanzenbase, von welcher nichts zersetzt wird, verbinden. In Betreff seiner Versuche ist zu bemerken, 1) daſs er das Salz, welches die Sauerstoffsäure hätte bilden müssen, nicht dargestellt hat, und 2) daſs das Salicin dasselbe Resultat gegeben haben würde; was also einen weniger vortheilhaften Begriff von der dabei angewandten Genauigkeit in den Beobachtungen gibt.

Prüfung der Pflanzen auf

Henry **) hat versucht, eine Lösung von bestimmtem Eichengerbstoffgehalt als Prüfungsmittel,

*) Journ. de Ch. medic. X. 147.

**) Journ. de Pharm. XX. 429.

einen Gehalt an vegetabilischen Salzbasen.

z. B. der Chinarinden auf ihren Gehalt an Pflanzenbasen, anzuwenden. Bei den in dieser Beziehung angestellten Versuchen fand er, daſs der damit erhaltene Niederschlag 2 Atome Gerbstoff auf 1 Atom Base enthält, und daſs wirklich, wenn man genau den Verlust des Gerbstoffs einer Lösung desselben bestimmt, mit welcher die Basen aus einem von einer bestimmten Menge Chinarinde sorgfältig bereiteten Decocte gefällt worden sind, der relative Kaufwerth dieser Rinden auf diese Weise bestimmt werden kann. Indessen verdient hier der sonderbare Umstand bemerkt zu werden, daſs eine Lösung von Gerbstoff aus Galläpfeln in Wasser, ohne daſs sie irgend etwas Wesentliches von ihren übrigen Eigenschaften verliert, nach einiger Zeit nicht mehr das Vermögen besitzt, eine Chinainfusion zu trüben. Man muſs also bei jeder Prüfung eine frische Auflösung anwenden, weil man sich nicht nach einer Lösung des Gerbstoffs, in welcher eine unbestimmte Portion in den nicht fällenden Zustand übergegangen ist, richten kann. Diese neue, und, wie es scheint, durchaus nicht zuverlässige Prüfungsmethode ist von ihrem Entdecker mit dem neuen Namen: *Alcaloïmetrie*, ausgerüstet worden.

Reagens für Strychnin.

Artus *) hat folgendes Reagens für Strychnin zur Anwendung in medicolegalen Fällen angegeben. Vermischt man die Auflösung eines Strychninsalzes in Wasser mit Schwefelcyankalium, so trübt sich die Flüssigkeit, und bei dem gelindesten Umrühren fällt ein in feinen weiſsen Sternchen krystallisirtes, unlösliches Salz nieder. Erhitzt man die Flüssigkeit bis zu + 70°, so löst sich dasselbe wieder auf, schei-

*) Journ. für pract. Ch. III. 320.

scheidet sich aber bis +17°,5 abgekühlt in seidenglänzenden Nadeln wieder aus. Auf diese Weise kann noch $\frac{1}{375}$ Strychnin vom Gewicht der Flüssigkeit entdeckt werden. Mehrere Versuche, das Strychnin in dem Magen der damit getödteten Thiere dadurch aufzusuchen, glückten sehr gut.

Unterscheidung des Brucins von Morphin.

Pelletier und Couërbe *) haben beobachtet, dafs wenn ein Brucinsalz mit der electrischen Säule zersetzt wird, an den positiven Poldrähten dieselbe rothe Farbe entsteht, welche Salpetersäure damit erzeugt. Da nun das Morphin sich zur Salpetersäure verhält, wie das Brucin, aber die Salze desselben bei der Zersetzung in der electrischen Säule keine Färbung hervorbringen, so kann jene Eigenschaft als ein Unterscheidungsmittel derselben dienen, wenn man nur kleine Mengen zu untersuchen hat. Diese Versuche wurden mit einer aus 80 Platten-Paaren bestehenden Säule angestellt.

Methode, das Codeïn zu bereiten.

Folgende leichte Bereitungsmethode des Codeïns ist von Merk **) angegeben worden. Man behandelt das durch kohlensaures Natron gefällte Morphin mit kaltem Weingeist (die Stärke desselben ist nicht angegeben). Die erhaltene Auflösung sättigt man möglichst genau mit Schwefelsäure, destillirt den Weingeist aus einer Retorte ab, verdünnt den Rückstand, welcher in Wasser noch unlösliche Substanzen enthält, mit Wasser, so lange dabei noch Fällung vorgeht, filtrirt die Flüssigkeit, verdunstet dieselbe bis zur Syrupsdicke, welcher Syrup in einer geräumigen Flasche mit Aether und Kalihydrat in gelindem Ueberschufs übergossen und damit wohl umgeschüttelt wird. Der Aether löst

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 320.

**) Annal. der Pharm. XI, 279.

das Codeïn auf, und läſst es nach der Verdunstung krystallisirt zurück. Hierbei kann man fragen, ob dasselbe frei von Narcotin sei?

Solanin.

Buchner *) hat den Niederschlag untersucht, welchen Ammoniak in dem geklärten Safte von zerriebenen Kartoffeln hervorbringt, und welchen Spazier für Solanin ausgegeben hat, von dem aber später gezeigt wurde, daſs er der Hauptsache nach phosphorsaure Ammoniak-Talkerde sei. Buchner fand, daſs dieser Niederschlag wirklich Solanin bis zu 2 Proc. enthalte, welches er auf die Weise daraus auszog, daſs er den getrockneten und gepulverten Niederschlag mit Wasser, in welches er ein wenig Essig eingemischt hatte, behandelte, die erhaltene Lösung verdunstete, und den gebliebenen Rückstand mit Alkohol behandelte, welcher etwas auszog, was Buchner als Solanin erkannte. Das Solanin findet sich also selbst in den Kartoffeln. In dem Kartoffelkraute ist es Otto **) geglückt, dasselbe auch zu finden. Ueberall ist die Menge desselben sehr gering.

Menispermin und Paramenispermin.

Pelletier und Couërbe ***) haben in den Schalen der Cockelkörner eine neue Salzbasis gefunden (Jahresb. 1830, p. 213.), welche sie Menispermin nennen. Nachdem das Alkoholextract der Schalen zuerst mit kaltem Wasser ausgezogen worden, extrahirt man es mit warmem und mit etwas Säure versetztem Wasser. Die erhaltene Lösung ist braun und gibt mit Alkali einen braunen Niederschlag, aus welchem Wasser, zu dem man ein wenig Essigsäure gesetzt hat, weniger gefärbte Stoffe

*) Buchner's Repert. XLVIII. 345.

**) Journ. für pract. Ch. I. 64.

***) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 197.

auszieht, und eine schwarzbraune Masse ungelöst zurückläſst. In der Auflösung finden sich nun 3 Substanzen, die durch Alkalien ausgefällt werden. Der Niederschlag ist im Anfange flockig, wird aber schnell körnig. Da es sehr beschwerlich ist, die Schalen von den Kernen zu trennen, so haben sie folgende Bereitungsmethode angegeben, welche dieser Trennung nicht bedarf. Man extrahirt zerstoſsene Cockelkörner in der Siedhitze mit Alkohol von 0,833, destillirt die Tincturen, um den Alkohol wieder zu erhalten, kocht den Rückstand mit Wasser, und filtrit noch siedendheiſs. Die Lösung enthält Picrotoxin, welches daraus in sehr schönen Krystallen anschieſst, wenn man vor dem Erkalten einige Tropfen Säure zumischt. Das, was reines Wasser nicht auflöst, behandelt man mit warmem angesäuerten Wasser, und verfährt damit, wie eben erwähnt worden ist.

Den körnigen Niederschlag begieſst und schwenkt man mit ein wenig kaltem Alkohol, welcher daraus eine gelbe basische Materie auszieht, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, und welche sie als ein Gemisch von Menispermin und etwas einer fremden Substanz betrachten, gleichwie es sich mit dem Chinoidin verhält, welche sie aber nicht weiter untersucht haben. Aus dem Rückstande zieht Aether das Menispermin. Das, was Aether nicht löst, besitzt eine schleimige Beschaffenheit. Wird es aber in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und die Lösung bei $+45^{0}$ verdunstet, so erhält man es krystallisirt; und dieses ist *Paramenispermin.*

Das *Menispermin* ist weiſs, undurchscheinend, und krystallisirt in vierseitig zugespitzten vierseitigen Prismen, ähnlich dem Cyanquecksilber. Es hat

keinen Geschmack und scheint auch nicht giftig zu sein. Es scheint, wie sich aus indirecten Angaben urtheilen läfst, auf Pflanzenfarben eine alkalische Reaction auszuüben. Es schmilzt bei +120°, und wird bei der trocknen Destillation zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und Aether, und eher in warmem als in kaltem. Aus beiden ist es krystallisirbar. Mit verdünnten Säuren vereinigt es sich zu Salzen. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit, ohne dabei zersetzend einzuwirken. Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe Materie und in Oxalsäure. Das einzige Salz, was sie damit dargestellt haben, war das mit Schwefelsäure, und dieses krystallisirt in feinen Prismen, schmilzt bei +165°, und gleicht in diesem Zustande dem Wachse. (Da Wachs im geschmolzenen Zustande dem Wachse nicht gleich ist, sondern jedem anderen Liquidum, so kann man nicht einsehen, was damit gemeint ist.) Stärker erhitzt, wird es braun und entwickelt Schwefelwasserstoffgas. Das krystallisirte Salz enthält: Wasser 15,000, Schwefelsäure 6,875, und Menispermin 78,125 Proc. Berechnet man danach die Atomverhältnisse, so wiegt das Atom $\dot{M}e$ = 5695,00.

Die Mittelzahlen von vier Analysen, von welchen keine Details mitgetheilt sind, geben folgende Zusammensetzung dafür:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,80	18	72,31
Stickstoff	9,57	2	9,31
Wasserstoff	8,01	24	7,87
Sauerstoff	10,53	2	10,52

Nach dieser Berechnung würde das Atomge-

wicht $=1902,682$ sein, oder ziemlich genau $\frac{1}{3}$ von dem, welches durch die Analyse des schwefelsauren Salzes gefunden wurde. Da die Anzahl der Atome des Stickstoffs in einer vegetabilischen Salzbasis gewöhnlich über das Gewicht eines Atoms derselben entscheiden, so geben sie an, dafs das analysirte Salz auf Lackmuspapier gezeigt habe, dafs es basisch sei, und bezeichnen es durch die folgende Formel: $\overset{+}{Me}^4 \overset{\cdots}{S} + 10\dot{H}$. Dabei ist jedoch $\overset{+}{Me}^4$ verrechnet für $\overset{+}{Me}^3$. Das könnte wohl für einen Druckfehler gelten, wenn nicht auch in dem Texte klar geschrieben stände, dafs das Salz 4 Atome enthalte. Kein Versuch, ein neutrales Salz darzustellen, ist angestellt worden, kein Wort ist bei der Bereitung des analysirten Salzes darüber angeführt, ob dabei die Base im Ueberschufs zugesetzt worden sei; kurz, Alles wird vermifst, woraus man erkennen könnte, ob diese analytischen Angaben irgend Zuverlässigkeit haben oder nicht; wodurch der Verdacht erregt wird, dafs sie unrichtig seien.

Paramenispermin hat seinen Namen davon, dafs diese Substanz mit der Vorhergehenden isomerisch gefunden wurde, und also gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht hat, welches wir alles dahin gestellt sein lassen wollen. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen mit rhomboidischer Basis. Die Krystalle bilden sich gern an den Rändern und dicht über der Flüssigkeit. Es ist flüchtig, schmilzt bei $+250°$, und fängt bald an in Gestalt eines weifsen Rauchs zu verdampfen, welcher dann wie Schnee niederfällt. Es sublimirt, ohne sich zu zersetzen. Es ist unlöslich in Wasser und schwerlöslich in Aether. Sein bestes Lösungsmittel ist wasserfreier Alkohol; auch löst es sich darin

mehr in der Wärme, wie in der Kälte. Löst sich auch auf in verdünnten Säuren, neutralisirt sie aber nicht, und gibt damit auch keine wirkliche salzartige Verbindungen. Kein einziger Versuch findet sich angeführt, woraus man schliefsen könnte, dafs hier nicht dasselbe gelte, was von Narcotin bekannt ist.

Althäin.

Regimbeau und Vergnes *) haben beide, aber jeder für sich, angegeben, aus der Althäwurzel eine krystallisirte Salzbasis erhalten zu haben, und zwar beide auf dem gewöhnlichen Wege, auf welchem man daraus das Asparagin erhält. Da man früher angab, dafs die aus dem wäfsrigen Extract der Althäwurzel krystallisirende Substanz basische Eigenschaften habe, so verdient die erneuerte Angabe hierüber alle Aufmerksamkeit. Wiewohl, da die älteren Angaben bei der Prüfung durch sehr geschickte Chemiker nicht gegründet befunden wurden, es wohl wahrscheinlich ist, dafs solches auch hier der Fall sein könnte. Ich nehme daher nichts näheres von diesen Angaben auf, welche ich besser bis zu einer künftigen Zeit, wo sie vielleicht ihre Bestätigung erhalten haben werden, versparen will.

Indifferente Pflanzenstoffe. Zusammensetzung des Zuckers, der Stärke, des Gummi's, etc.

Liebig **) hat die Zusammensetzung verschiedener vegetabilischer Substanzen einer Kritik unterworfen, welche, wie es scheint, zu einem sehr aufklärenden und berichtigenden Resultate geführt hat. Es ist bekannt, dafs, wenn eine Lösung des Rohrzuckers mit Hefe vermischt wird, daraus nichts anders hervorgeht, als Alkohol und Kohlensäure, und dafs dabei entweder Wasser ausgeschieden oder aufgenommen werde, aber alle Umstände spre-

*) Pharm. Centr. Bl. 1834. No. 27.

**) Poggend. Annal. XXXI. 339.

chen dafür, dafs die Zusammensetzung des Zuckers nicht wohl eine solche sein kann, dafs dabei ein Element übrig bleibt, um auf andere Weise verwandt zu werden. Bei der Analyse, welche ich vor 22 Jahren über den Rohrzucker mittheilte, fand ich, dafs derselbe in seinem krystallisirten Zustande, d. h. verbunden mit 1 Atom Wasser, nach der Formel 12C+23H+11O zusammengesetzt sei. Nach dieser Zusammensetzung enthielte derselbe 1 Atom Wasserstoff mehr, als bei dem Prozefs der Gährung verbraucht würde, und hiernach müfste also die Bildung von Nebenproducten vorausgesetzt werden, welche die Erfahrung jedoch nie bestätigt hat. — Als meine Versuche angestellt wurden, waren die Methoden der Elementar-Analysen noch in ihrer Kindheit, und die äufserste Achtsamkeit war das einzige Mittel, in der Masse, welche der Analyse unterworfen werden sollte, hygroscopisches Wasser zu vermeiden. Aus dieser Ursache ist es also leicht zu vermuthen, $\frac{1}{3}$ Proc. Wasserstoff zu viel erhalten zu haben. Liebig hat deshalb den krystallisirten Rohrzucker analysirt, und das Resultat hat diese Vermuthung bestätigt. Folgendes ist das von ihm erhaltene Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	42,301	12	42,58
Wasserstoff	6,454	22	6,37
Sauerstoff	51,501	11	51,05.

Hiernach ist es also klar, dafs meine Analyse 1 Atom Wasserstoff zu viel ergeben hat. Da der Zucker diese Zusammensetzung hat, so kann das Gährungs-Phänomen auf die Weise erklärt werden, dafs der Zucker zu dem einen Atom Wasser, welches er schon enthält, und welches derselbe

gegen eine Base austauschen kann, noch 1 Atom Wasser von dem Flüssigkeitswasser aufnimmt, wobei dann 4 Atome Kohlensäure und 2 Atome Alkohol (das Atom des Alkohols zu $C^4 H^{12} O^2$ genommen) entstehen, wie solches in der folgenden Vergleichung vorgestellt wird:

1 Atom wasserfreier Zucker	12C+20H+10O
2 Atom Wasser	4H+ 2O
	12C+24H+12O
4 Atome Kohlensäure	4C + 8O
2 Atome Alkohol	8C+24H+ 4O
	12C+24H+12O.

Liebig ist geneigt den Zucker als eine Art Aether zu betrachten, der aus 4 Atomen Kohlensäure, 2 Atomen Aether und 1 Atom Wasser zusammengesetzt sei. Ich habe in dem Vorhergehenden meine Meinung über diese Ansicht ausgesprochen, welche gewiſs nicht durch das den Aetherarten fremde Verhalten, sich nämlich, wie solches mit dem Zucker der Fall ist, mit Basen verbinden zu können, unterstützt wird. Aeltere Versuche über die Gährungsproducte haben erwiesen, daſs der Zucker ungefähr die Hälfte seines Gewichts Kohlensäure und eben so viel Alkohol gibt. Liebig hat gezeigt, daſs derselbe mit Hinzufügung des Gewichts von 1 Atom Wasser (5,025 Proc.) 51,298 Proc. Kohlensäure und 53,727 Proc. Alkohol gibt. Nach de Saussure's und Prout's ziemlich gut übereinstimmenden Analysen des Traubenzuckers, hat man auf keinen sicheren Grund eine Zusammensetzungsformel dafür entwerfen können. Dieses hat Liebig nun auf eine Weise durchgeführt, welche nicht die geringsten Zweifel über die Rich-

tigkeit übrig läfst. Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung des Traubenzuckers:

	De Saussure.	Prout.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	36,71	36,36	12	36,80
Wasserstoff	6,78	7,09	28	7,01
Sauerstoff	56,51	56,56	14	56,19.

Aus dieser Zusammensetzung folgt: 1) dafs bei der Gährung 4 Atome Kohlensäure, 2 Atome Alkohol und 2 Atome Wasser daraus entstehen.

4 Atome Kohlensäure	$4C$	$8O$
2 Atome Alkohol	$8C + 24H +$	$4O$
2 Atome Wasser	$4H +$	$2O$
	$12C + 28H + 14O$,	

und 2) dafs bei der Behandlung des Rohrzuckers mit Schwefelsäure, wobei derselbe sich unter Gewichtsvermehrung in Traubenzucker verwandelt, ihm 3 Atome Wasser, wie leicht einzusehen ist, einverleibt werden.

Liebig bemerkt, dafs der von ihm und Wöhler entdeckte Cyansäureäther ein Traubenzucker wäre, in welchem die Kohlensäure durch Cyansäure ersetzt sei, wie die folgende Vergleichung zeigt:

$$4\dot{C}y + 2\dot{E} + 6\dot{\bar{H}}$$
$$4\dot{C} + 2\dot{E} + 4\dot{\bar{H}}.$$

Stärke.

Wenden wir uns nun mit diesen Ansichten zur *Stärke*, so wird es klar, dafs die relative Anzahl von Atomen, welche ich aus meiner Analyse berechnete, einer geraden Verwandlung in Traubenzucker nicht entspricht, welche die Erfahrung aber dargethan hat. Bei der Bestimmung jener relativen

Atomenzahlen hatte ich keinen anderen Stützpunkt, von welchem ich ausgehen konnte, als die Verbindung, welche die Stärke mit Bleioxyd bildet. Bei der Schwierigkeit, so schwache Verbindungen auf einem bestimmten Sättigungsgrade zu erhalten, gesellt sich zugleich noch die, dafs die Sättigungs-Capacität derselben in meinen Versuchen so geringe gefunden wurde, dafs sie nur $\frac{1}{18}$ vom Sauerstoffgehalt der Stärke betrug. Ein Fehler von $\frac{1}{18}$ anstatt $\frac{1}{20}$ setzt keinen grofsen Fehler der Analysen oder keine bedeutende Einmischung fremder Substanzen in dem analysirten Präparate voraus, und mit der Annahme, dafs dabei ein solcher Fehler begangen worden ist, wird die relative Atomenzahl eine ganz andere. Da die Bereitungsweise der Bleiverbindung selbst dargethan hat, dafs sie ein saures Amylat, wenn ich sie so nennen darf, sein müsse, so sah ich die Stärke als eine Verbindung an von $7C + 13H + 6O$, oder auch 3 Mal diese Atome genommen. Liebig hat die Resultate in Uebereinstimmung mit den eben angeführten Ansichten auf folgende Weise umgestellt:

	Berzelius.	At.	Berechn.	
Kohlenstoff	44,250	12	44,91	
Wasserstoff	6,674	20	6,11	
Sauerstoff	49,076	10	48,98;	At. Gew. = 2012,38.

Hieraus folgt, dafs die Stärke mit dem wasserfreien Zucker, dessen Sättigungs-Capacität sie hat, isomerisch ist, und dafs also die von mir untersuchte Verbindung derselben mit Bleioxyd ein Biamylat war. Nach der Analyse der Jodstärke von Lassaigne (Jahresb. 1835, p. 286.) besteht dieselbe aus 41,79 Jod und 58,21 Stärke. Dieses gibt ein Doppelatom Jod, verbunden mit 2200 Stärke, wel-

che Menge sich nicht sehr weit von dem eben angeführten Atomgewicht derselben entfernt. Ferner geht daraus hervor, dafs die Verwandlung der Stärke in Traubenzucker in einer Assimilation von 4 Atomen Wasser besteht. Und Liebig fügt die Bemerkung hinzu, dafs die Milchsäure mit der Stärke eine ganz gleiche Zusammensetzung habe. Gleichwohl sind 2 Atome der Säure ein Aequivalent für 1 Atom Stärke.

Gummi.

Gummi. Vorausgesetzt, dafs bei Untersuchungen der Verbindung des Gummi's mit Bleioxyd, diese Verbindung ebenfalls nicht in ihrem rechten Sättigungsgrade erhalten war, sondern dafs dieselbe als Sättigungs-Capacität $\frac{1}{12}$ statt $\frac{1}{11}$ von ihrem Sauerstoffgehalt gegeben hat, so dafs die wahre Sättigungs-Capacität 4,64 anstatt 4,45 gewesen wäre; wie die Versuche ergeben haben, so bekommt man für das Gummi die folgende Zusammensetzung:

	Berzelius *).	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	42,682	12	42,58
Wasserstoff	6,374	22	6,37
Sauerstoff	50,944	11	51,05.

Die Uebereinstimmung der Rechnung mit der Analyse kann nicht befriedigender sein, und ich kann Liebig's Bemühungen, Ordnung und Uebereinstimmung, welche Bürge für die Richtigkeit der Ansichten sind, nur mit Dankbarkeit anerkennen. Hieraus folgt ferner, dafs Gummi und wasserhaltiger Rohrzucker gleiche Zusammensetzung haben.

*) Ich habe hier, anstatt der von Liebig angeführten, aus einer älteren Angabe umgerechneten Zahlen, die angeführt, welche sich in der französischen Ausgabe meines Lehrbuchs der Chemie, V. 220., finden.

Aber sie sind jedoch in sofern nicht isomerisch, als der Rohrzucker 1 Atom abscheidbares Wasser enthält, welches beim Gummi nicht dargelegt werden kann. Was die Verwandlung des Gummi's in Traubenzucker anbetrifft, so ist sie aus dem Vorhergehenden leicht einzusehen.

Milchzucker. Bei dieser Gelegenheit hat Liebig auch auf's Neue den *Milchzucker* analysirt, und seine Zusammensetzung beleuchtet. Da wir aus Persoz's Versuchen (Jahresb. 1835, p. 380.) wissen, daſs auch dieser durch Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt wird, und hierauf in Gährung gesetzt werden kann, so muſs seine Zusammensetzung irgend etwas Aehnliches mit den vorhergehenden Substanzen haben. Alle damit angestellten Analysen haben $C + 2H + O$ ergeben. Legt man nun die bei allen vorhergehenden Substanzen befindliche Anzahl der Kohlenstoffatome zu Grunde, so erhält man die Formel $12C + 24H + 12O$. Es bedarf also bloſs der Hinzufügung von 2 Atomen Wasser, um Traubenzucker zu haben. Meine älteren Versuche haben im Milchzucker einen Wassergehalt ergeben, welcher nach dieser Ansicht und diesem Sättigungsverhältniſs mehr als 2 Atome ausmacht, was sich mit den nun angeführten relativen Atomen nicht wohl reimen läſst. Meine Versuche geben völlig übereinstimmend $10C + 20H + 10O$, wovon 2 Atome Wasser sind, so daſs also $10C + 16H + 8O$ die Formel für den wasserfreien Milchzucker ist. Es wäre eine Möglichkeit, daſs es in einer Zusammensetzung, welche durch $C + 2H + O$ ausgedrückt werden kann, eine Veränderlichkeit gibt, wie z. B. bei der Citronensäure, welche bewirkt, daſs wenn die relative Anzahl von Atomen immer richtig beschaffen gefunden wird, mehrere Atome gemein-

schaftlich in die Umsetzung eingehen. Hier bringen z. B. 6 Atome ein gleiches Resultat hervor, wie 5 nach Liebig's Formel. Doch müssen neue Versuche über den Wassergehalt und über die Sättigungs-Capacität des Milchzuckers die Frage entscheiden.

Mannazucke

Auch hat Liebig den *Mannazucker* analysirt. Derselbe verlor beim Schmelzen, welches einige wenige Grade über 100° geschah, nichts. Er erstarrte dann wieder zu einer krystallinischen Masse. Seine Zusammensetzung war:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,8532	6	40,0228
Wasserstoff	7,7142	14	7,6234
Sauerstoff	52,5480	6	52,3537.

Payen *) gibt an, daſs die Wurzel des Sellerie (Céleri-rave) eine so groſse Menge von Mannazucker enthalte, daſs sie mit gröſserem Vortheil, wie die Manna selbst, zur Darstellung desselben angewandt werden könne. Die Wurzeln werden zerrieben und gepreſst, der erhaltene Saft durch Aufkochen, wodurch das Pflanzeneiweiſs coagulirt, geklärt und zur Syrupsconsistenz verdunstet; läſst man diesen Syrup an einem kühlen Orte stehen, so gesteht er zu einer Masse von strahligen Krystallen, welche durch Abpressen von der Mutterlauge und Umkrystallisiren gereinigt werden. Der Saft soll bis zu 7 Proc. Mannazucker enthalten.

Stärke.

Payen **) und Persoz haben ihre fortgesetzten Versuche über die Stärke mitgetheilt. Sie

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 291.

**) A. a. O. LVI. 337.

haben dieses Mal zum Zweck, die unrichtigen Ansichten, welche durch Raspail's und Guerin-Varry's frühere Arbeiten verbreitet wurden, zu widerlegen. Sie haben folglich gezeigt, was ich bei mehreren in diesen Jahresberichten angeführten französischen oberflächlichen Arbeiten über die Stärke oft wiederholt gesagt habe, dafs nämlich die Stärke nicht aus Bläschen besteht, welche eine flüssige Substanz einschliefsen, die nach Zerplatzung der Blasen ausfliefst und vom Wasser leicht aufgelöst wird. Sie haben gefunden, dafs die Stärkekörner aus einer äufseren dünnen Lage, welche $\frac{1}{2}$ Proc. vom Gewicht derselben beträgt, und worauf Wasser weniger leicht wirkt, und einer darin liegenden eigentlichen Stärkematerie bestehen, die sie Amidone nennen, welche die Eigenschaft besitzt, dafs sie, wenn Wasser darauf einwirkt, aufschwellt, die äufseren dünnen Tegumente sprengt, und, wenn das Wasser warm ist, darin so weit aufquellen kann, dafs sie die ganze Wassermasse in sich aufnimmt, worin die Verwandlung der Stärke in Kleister besteht. Ist das Aufschwellen der Stärke in der 100-fachen Menge Wassers geschehen, so können die zerrissenen Tegumente mittelst eines Filters gesammelt werden. Guerin-Varry's Angabe, dafs die Stärke aus Amidin soluble, Amidin tegumentaire und Amidine bestehe (Jahresb. 1835, p. 287.), wird, gestützt auf das Vorhergehende, für unrichtig erklärt, indem Amidin soluble ein durch die Behandlung löslich gewordener (in Stärkegummi verwandelter) Theil der Amidone wäre *).

*) Guerin-Varry hat diesen Einwurf zwar beantwortet (Annales de Ch. et de Ph. LVII. 108.), aber seine Erwiderung enthält kein neues Factum, sondern ist ein blofser Wortstreit, welchen ich nicht werth halte anzuführen.

Uebrigens haben sie bemerkt, dafs fast jede Stärke eine Portion eines widrigen Oels (Fuselöl) enthält, welches mit Alkohol ausgezogen werden kann. Der durch Diastase aus der Stärke gebildete Zucker hat nicht, wie der durch Säuren hervorgebrachte, die Eigenschaft, zu krystallisiren, und stellt also die Materia mucoso-saccharina der älteren Chemiker oder den Schleimzucker vor.

Eine meisterhafte Untersuchung der Stärke ist von Fritsche *) angestellt worden, in welcher er die Amidonkörner mehrerer Pflanzen microscopisch untersucht, beschrieben, und ihre äufsere wie innere Gestalt abgezeichnet hat. Auch in dieser Untersuchung haben sich Raspail's Angaben als ungegründet erwiesen. Die Stärkekörner wurden als eine homogene, in concentrischen Lagen abgesetzte Masse erkannt. Jedoch haben diese Lagen eine ungleiche Dichtigkeit, und variiren so, als wenn z. B. die am Tage abgesetzten Lagen von denen verschieden wären, welche bei Nachtzeit sich absetzen. Die äufserste Lage hat eine besonders grofse Dichtigkeit. Durch den Einflufs von warmen Wasser zerspringt ihre äufsere Lage queer über dem kürzesten Durchschnitt der Körnchen, die Risse sind entweder gerade oder bilden ein Zickzack; die innere Masse schwellt auf und kriecht in sonderbaren Gestalten aus, welche, sobald das Wasser in's Kochen kommt, verschwinden. Wasser, welches Kalihydrat oder eine Säure enthält, wirkt bei gewöhnlicher Lufttemperatur ganz so, wie reines Wasser in der Wärme. Fritsche hat auch mit der Jodstärke Versuche angestellt, im Ganzen mit Lassaigne übereinstimmend. Seine Bereitungs-

*) Poggend. Annal. XXXII. 129.

methode derselben ist einfach. Die Stärke wird in kochendem Wasser, zu welchem ein wenig Schwefelsäure oder Salzsäure gesetzt wird, aufgelöst, und die erhaltene Auflösung nach dem Erkalten mit einer Lösung des Jods in Alkohol vermischt, hierdurch fällt die Stärkeverbindung nieder, welche man auf einem Filter sammelt, mit wenig Wasser abwäscht, bis solches blau durchläuft, und hierauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. Bromstärke wird auf dieselbe Weise erhalten, aber das Brom geht beim Trocknen verloren. Chlor fällt die Stärkelösung nicht. Die von de Saussure beschriebene krystallisirte Verbindung der Stärke mit Schwefelsäure hervorzubringen, glückte ihm nicht.

Inulin. Clamor-Marquart *) hat vorgeschlagen, den Namen Inulin in Synantherin zu ändern, auf den Grund, dafs nicht nur die Inula, sondern mehrere Syngenesisten diese Stärkemodification enthalten. (Ein grofser Theil derselben enthält jedoch nichts davon.) Das im Wasser lösliche Inulin (der nach seiner Meinung aus den Tegumenten entstandene lösliche Theil davon) soll den Namen Sinistrin erhalten, als Gegenstück zu Dextrin. Jeder will sich in den Wissenschaften gern ein Ansehen geben. Wenn man nichts anders, als unnöthige Namenveränderungen mitzutheilen hat, so sind die Wissenschaften für solche Geschenke nicht grofsen Dank schuldig.

Gummi arabicum u. Gummi Senegal. Herberger **) hat mit Gummi arabicum und Gummi Senegal eine Vergleichung angestellt, wonach die am meisten auffallenden Verschiedenheiten der-

*) Annal. der Pharm. X. 92.

**) Pharm. Centr. Bl. 1834. No. 13. p. 193.

derselben darin bestehen, dafs das erstere eine gleiche Gewichtsmenge Wasser aufnehmen, und damit eine dickflüssige, etwas lange Flüssigkeit bilden kann, während dagegen 100 Theile Wasser mit 72 Theilen Gummi Senegal eine viel schleimigere, kaum fliefsende, und bei 76 Theilen Gummi in eine Gallerte übergehende Lösung geben. Gummi arabicum kann mit Wasser sein 6faches, und das Gummi Senegal sein 10faches Gewicht Baumöl incorporiren. Der characteristische Unterschied liegt wohl darin, dafs eine Lösung von Gummi arabicum durch schwefelsaures Eisenoxyd wenig getrübt wird, dafs aber eine Lösung des Gummi Senegal damit zu einer ochergelbgefärbten Gelée gesteht. In wie fern diese Verschiedenheiten in einer Ungleichheit der Gummimasse beruhen, oder ob sie in dem Gummi Senegal von einer Einmischung von Bassorin, Pflanzenschleim oder ähnlichen Substanzen abhängen, entscheiden die Versuche nicht.

Pollenin.

Fritsche *) hat auch mit dem Pollen eine gleiche Untersuchung, wie mit der Stärke, angestellt. Diese Untersuchung verweiset das, was wir in der Pflanzenchemie Pollenin nennen, aus der Klasse der bestimmten Pflanzenstoffe in die Pflanzenphysiologie, mit dem Resultate, dafs es ein Organ sei, zusammengesetzt aus mehren in gewöhnlichen Reagentien unlöslichen Pflanzenstoffen, in welche dasselbe zu zerlegen ihm nicht gelang. Es wird von zwei, bisweilen drei Häutchen umgeben. Das äufserste Häutchen färbt sich mit Jod braun, das innerste nimmt aber davon keine Farbe an. Das äufserste widersteht der Einwirkung der Reagentien, so dafs z. B. concentrirte Schwefelsäure kaum darauf wirkt. Die innerhalb der Häutchen sich be-

*) Poggend. Annal. XXXII. 481.

findende Masse besteht, 1) aus einem Schleim, welcher sich in einem halbflüssigen Zustande zu befinden scheint, in Wasser aufquellt und, darin vertheilt, durch Säuren coagulirt wird, und sich mit Jod braun färbt; 2) aus einem ölartigen Körper, welcher in Tropfen durch die ganze Schleimmasse vertheilt ist; 3) aus kleinen Stärkekörnern, welche sich mit Jod blau färben. Durch etwas verdünnte Schwefelsäure zerplatzen die Häutchen. Durch Kochen mit Wasser, Alkohol oder Aether wird der Pollen nicht verändert, aber die beiden letzteren ziehen ein wenig Fett aus den Integumenten. Wird der Pollen mit verdünnter Kalilauge gekocht, so sieht es zwar aus, als wäre der Inhalt der Häutchen ausgezogen, wird aber das Ungelöste nachher wieder getrocknet, so erkennt man, daſs der Pollen bloſs angeschwollen war, und daſs die Häutchen noch das meiste von dem einschlieſsen, was sie vorher enthielten.

Pflanzeneiweiſs.

Lassaigne *) hat gezeigt, daſs Pflanzeneiweiſs (von süſsen Mandeln), wenn man es der zersetzenden Einwirkung der electrischen Säule aussetzt, sich stark coagulirt an den positiven Poldraht absetzt, aber auch, um den negativen Pol getrübt wird, gerade wie bei dem thierischen Eiweiſs.

Flüchtige Oele. Analyse verschiedener derselben. Rosenöl.

Blanchett **) hat die Untersuchungen über die Zusammensetzung der flüchtigen Oele, welche ich im letzten Jahresberichte anführte, fortgesetzt.

Rosenöl fand er bestehend aus 75,11 Kohlenstoff, 12,13 Wasserstoff und 12,76 Sauerstoff. Hierin weicht er sehr bedeutend ab von de Saussure und Göbel; aber die Abweichungen liegen gewiſs

---

*) Journ. de Ch. med. X. 680.

**) Poggend. Ann. XXXIII. 53.

mehr in einem ungleichen Gehalt von Stearopten, als in einem Fehler der Analyse. Das von Blanchett analysirte Oel enthielt ungefähr die Hälfte seines Gewichts Stearopten, welches er gleichfalls analysirte, und dabei zu demselben Resultate gelangte, welches de Saussure erhielt, nämlich zu der Formel CH^2, so dafs es also dieselbe Zusammensetzung hat, wie ölbildendes Gas und Paraffin. Es fällt aus dem Oele nieder, wenn dieses mit seinem 3fachen Gewicht Alkohol von 0,85 vermischt wird. Den Niederschlag löst man in Aether, fällt das Stearopten daraus wieder durch Alkohol, und wäscht es damit so lange ab, bis es nicht mehr nach Rosenöl riecht. Es schmilzt bei +35° *), erstarrt wieder bei +34°, ist bei +25° butterähnlich, kocht zwischen +280° und 300°, wobei es wie kochendes Oel riecht.

Copaivaöl.

Das Oel aus Copaivabalsam wurde aus einem schwach gelblichen, klaren Balsam durch Destillation mit Wasser (wobei Oel und Wasser in dem Verhältnisse wie 1 : 32 übergehen) erhalten, hierauf einmal rectificirt und durch Chlorcalcium ent-

*) Herberger hat in einem von ihm untersuchten Rosenstearopten (Pharm. Centr. Bl. 1834, p. 49.) angegeben, dafs dasselbe 6 — 8seitige durchscheinende Blätter bilde; dafs es bei +15° schmelze, und hierauf in undeutlichen Krystallen sublimirt werde, mit Rücklassung von wenig Kohle. Es soll sich ferner in 480 bis 490 Theilen Alkohol von 0,80 bei +15°, und noch mehr in wasserfreiem Alkohol lösen. Von Aether und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst. Aus einer Lösung in Alkohol fällt Chlor eine weifse Substanz. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, und färbt sich damit braun; Salpetersäure löst es schwer auf, aber Salzsäure nicht. Eben só löst es sich in Essigsäure, aber nicht in Ammoniak. Auch Kali und Natron lösen etwas auf, Säuren fällen es daraus nieder.

wässert. Es ist farblos, dünnflüssig, von aromatischem süfslichen Geruch, röthet nicht Lackmus, hat bei +22° ein spec. Gew. von 0,8784, kocht bei +245°, bedarf 25 bis 30 Theile Alkohol von 0,85 spec. Gew. zu seiner Auflösung, ist mit wasserfreiem Alkohol und alkoholfreiem Aether in allen Verhältnissen mischbar, aber kaum mit der Hälfte seines Gewichts von gewöhnlichem Aether; es ist ohne Wirkung auf Kalium, löst Jod ohne Verpuffung auf, wird mit Beihülfe der Wärme durch Salpetersäure von 1,32 zersetzt, wobei sich eine harzähnliche Substanz erzeugt, verpufft aber ohne Wärme mit rother rauchender Salpetersäure, färbt Schwefelsäure roth, absorbirt Chlorgas mit grofser Heftigkeit, wodurch es sich in einen krystallinischen, anfangs gelben, dann blauen, und zuletzt grünen Körper verwandelt. Die Zusammensetzung dieses Oels war absolut gleich der des Terpentin- und Citronenöls, es besteht also aus 88,46 Kohlenstoff und 11,54 Wasserstoff.

Dieses Oel verbindet sich mit Salzsäure. Das von Blanchett zu diesem Versuche angewandte Oel war durch Destillation des Balsams ohne Wasser erhalten, aber es schien dem mit Wasser destillirten Oele völlig gleich zu sein. Nachdem das Oel durch Chlorcalcium völlig entwässert war, leitete er Salzsäuregas hinein, welches unter Wärmeentwickelung und Braunfärbung zu einer krystallisirten Verbindung absorbirt wurde. Man läfst hierauf das unveränderte Oel von Fliefspapier einsaugen, löst die Krystalle in Aether, fällt sie mit Alkohol von 0,85 wieder aus, und wäscht den Niederschlag mit demselben Alkohol. Dieser Körper, welchen er salzsaures Copaivyl nennt, gleicht im Ansehen dem chlorsauren Kali, besitzt keinen Ge-

ruch, löst sich weder in Wasser, noch in kaltem Alkohol, aber etwas in warmem Alkohol, schmilzt leicht und erstarrt dann wieder bei +54°, kocht bei +185°, wird aber dabei zerstört und sublimirt nicht. Er wird nicht in kalter rauchender Schwefelsäure verändert, aber in der Wärme davon aufgelöst, wobei Salzsäuregas weggeht; beim Erkalten krystallisirt dann ein nicht zersetzter Theil wieder aus. Salpetersäure zersetzt ihn erst in der Wärme; aber die Auflösung desselben in Alkohol wird sowohl durch salpetersaures Quecksilberoxydul als Silberoxyd, unter Abscheidung von Chlormetallen, zersetzt. Er gibt bei der Destillation mit Schwefelblei ein ölartiges, nach Knoblauch riechendes Product, welches nicht erhalten wird, wenn man in das Oel Schwefelwasserstoffgas einleitet. Diesen Körper fand er zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,59	5	57,94
Wasserstoff	8,73	9	8,50
Chlor	33,04	1	33,55.

Diese Zusammensetzung entspricht folglich der Formel $C^5H^8 + ClH$, und das Copaivaöl hat gleiche Atomenzahlen mit Citronenöl, nämlich C^5H^8, eben so wie die salzsaure Verbindung isomerisch ist mit der des Citronenöls.

Wachholderbeeröl.

Zwei andere ganz gleich zusammengesetzte Oele fand Blanchett in dem Oele von Wachholderbeeren. Acht Pfund unreife Wachholderbeeren gaben, mit Salzwasser destillirt, zwei Unzen Oel, welches durch eine fractionsweise ausgeführte Destillation in ein flüchtigeres und in ein weniger flüchtiges zerlegt werden konnte. Dieselbe Menge reifer

Wachholderbeeren gab nur eine halbe Unze Oel, welches blofs aus dem weniger flüchtigen bestand.

Das *flüchtigere* ist farblos, riecht nach Wachholderbeeren und etwas nach Fichtenöl. Beim Schütteln mit Salzwasser scheidet sich eine krystallinische Substanz, wahrscheinlich ein Hydrat des Oels, aus. Das aufschwimmende Oel wurde abgenommen, über gebranntem Kalk rectificirt, und durch Chlorcalcium vom Wasser befreit. Dieses Oel gehört zu den am wenigsten haltbaren. Ein Tropfen auf Papier getropft, wird in einigen Augenblicken zähe und schnell in Harz verwandelt. Es hat ein spec. Gew. von 0,8392, kocht bei +155°, löst sich schwer in Alkohol von 0,85, gibt mit gleichen Theilen wasserfreiem Alkohol ein klares Gemisch, scheidet sich aber aus dieser Lösung nach und nach wieder ab, je mehr Alkohol zugefügt wird. Es löst sich in gewöhnlichem Aether, läfst sich aber in allen Verhältnissen mit alkoholfreiem Aether mischen.

Das *weniger flüchtige* Oel kann nicht farblos erhalten werden, auch wenn es dem Reinigungsprozesse des vorhergehenden unterworfen wird. Sein spec. Gewicht ist 0,8784 bei +25°, sein Kochpunkt ist bei +205°. Es ist schwerlöslich in Alkohol von 0,85, bedarf 8 Theile wasserfreien Alkohol zur Auflösung, löst sich in jedem Verhältnisse in reinem Aether, verpufft nicht mit Jod, und wird nicht durch Kalium zersetzt. Diese beiden Oele haben dieselbe Zusammensetzung, wie das Terpentinöl, nämlich $C^{10}H^{16}$. Wenn man zu dem mit dem Oele zugleich überdestillirten Wasser kaustisches Kali setzt, so fällt eine krystallinische Substanz nieder, welche Wachholderölhydrat $= C^{10}H^{16} + 2\dot{H}$ zu sein scheint. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man das Oel mit Wasser mischt und

in einem verkorkten Gefäfse einige Wochen lang aufbewahrt, wobei das Hydrat oberhalb des Oels krystallisirt.

Cajeputöl.

Das Cajeputöl, welches unverfälscht ist, hat ein spec. Gewicht =0,9274 bei +25°, und kocht bei +175°. Seine grüne Farbe ging bei +120° in Gelb über, und das Destillat war farblos. Das zuerst übergehende hatte ein spec. Gewicht =0,9196 und kochte bei +173°. Das Letztere kochte bei 175°. Bei der Destillation blieb eine kleine Menge Harz zurück, welches nach dem Verbrennen keine Asche zurückliefs, das Oel enthielt also nicht Kupfer. In dem rectificirten Oele löste sich Jod ohne Verpuffung auf. Kalium wurde darin zu Kali oxydirt, ohne dafs das Oel dabei braun wurde. Schwefelsäure färbte das Oel in der Kälte gelb. Salpetersäure bewirkte dagegen damit keine Veränderung. Die Zusammensetzung ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	77,90 — 78,11	10	78,12
Wasserstoff	11,57 — 11,38	18	11,49
Sauerstoff	10,53 — 10,51	1	10,38.

Zimmtöl.

Das ceylonische Zimmtöl, erhalten durch Destillation der Zimmtrinde mit Salzwasser, gab zwei Oele, ein leichteres und ein schwereres. Beide kommen im Handel mit einander vermischt vor. Das so gemischte Oel hat ein spec. Gew. =1,008 bei +25°, kocht bei +220°, und besteht aus 81,44 Kohlenstoff, 7,68 Wasserstoff und 10,88 Sauerstoff. Das eine derselben verbindet sich mit Baryt, und gibt damit eine lösliche, mit Kalk aber eine unlösliche Verbindung, woraus das Oel durch Säuren wieder abgeschieden wird.

Das Zimmtöl ist übrigens noch näher von Du-

mas und Peligot *) untersucht worden, von welcher Arbeit ebenfalls nur ein dürftiger Auszug bekannt geworden ist. Im Handel kommen zwei Sorten Zimmtöl vor, nämlich chinesisches, welches eine dunkelrothe Farbe und einen unangenehmen wandläuseähnlichen Geruch besitzt, und deshalb von geringerem Werthe ist, so dafs 36 bis 40 Franken für's Pfund bezahlt werden, und ceylonisches, von dem die Unze 30 bis 40 Franken kostet. Dieses ist aber dennoch nicht rein. Daher versuchten Dumas und Peligot, das Oel aus der Zimmtrinde durch Destillation mit Salzwasser selbst zu bereiten, was ihnen sehr hoch zu stehen kam. Es mufste völlig gesättigte Kochsalzlösung angewandt und bei raschem Feuer destillirt werden. Dabei ging ein milchiges Wasser über, woraus sich das Oel absetzte, welches hierauf mit Chlorcalcium von Wasser befreit, und nun als rein angesehen wurde.

Dieses Oel hat jetzt die Eigenschaft, sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen zu vereinigen, und damit krystallisirbare Verbindungen zu geben, wovon die mit Basen dasselbe mehr der Klasse der Säuren annähern. Da Zimmtöl die Eigenschaft besitzt, beim Erhitzen mit Kalihydrat, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, ein Kalisalz zu bilden, wie solches mit dem Bittermandelöle geschieht, so halten sie es für wahrscheinlich, dafs dasselbe für eine Verbindung des Wasserstoffs mit einem Radikal, welches sie, in Uebereinstimmung mit Benzoyl, *Cinnamyl* nennen, erklärt werden müsse. Mit diesen Verhältnissen steht aber nicht das Verhalten des Oels gleich wie eine Basis gegen eine Säure im

*) Journ. für pract. Ch. III. 57.

Zusammenhange. Die Zusammensetzung des Zimmtöls fanden sie, wie folgt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,8 — 81,3	18	82,1
Wasserstoff	6,4 — 6,1	16	5,9
Sauerstoff	11,8 — 12,6	2	12,0.

Die Verfasser bemerken, dafs man hiernach das Zimmtöl als eine Verbindung betrachten könne, von

1 Atom Benzoyl	$14C + 10H + 2O$, und
1 Atom Essigsäureradikal	$4C + 6H$
	$18C + 16H + 2O$,

woraus sich die Bildung der Benzoësäure, welche sich, wie wir weiter unten sehen werden, bei verschiedenen Gelegenheiten daraus erzeugt, erklären lasse.

Uebergiefst man das im Handel vorkommende, sowohl das chinesische als das ceylonische, Zimmtöl mit Salpetersäure, und schüttelt es damit zusammen, so vereinigen sie sich allmälig, und verwandeln sich in eine krystallisirte Verbindung, welche oft in langen, durchscheinenden, schiefen Prismen mit rhombischer Basis anschiefst. Ein Theil des Oels geht nicht mit in die Verbindung, und mufs dann durch Einsaugung in Papier davon getrennt werden, wohl aber ist der Zutritt von Wasser zu vermeiden. Bei der Verbrennung dieser Verbindung mit Kupferoxyd fanden sie, dafs sie besteht aus 1 Atom Zimmtöl, 1 Atom Salpetersäure und 1 Atom Wasser $= C^{18} H^{16} O^{2} + \dddot{\ddot{N}} + \dot{H}$. Wasser und Feuchtigkeit der Luft zersetzen diese Verbindung, wobei das Oel abgeschieden wird; aber das so erhaltene Oel krystallisirt sogleich mit Salpetersäure.

Salzsäure verbindet sich ebenfalls mit Zimmtöl, wenn man sie gasförmig hineinleitet. Die mit Salzsäuregas gesättigte Masse ist fest und grün, und entspricht der Formel $C^{18}H^{16}O^{2}+ClH$.

Mit Ammoniakgas vereinigt sich das Zimmtöl zu einem trocknen, festen Körper, welcher luftbeständig ist und sich leicht zu Pulver reiben läfst. Die Zusammensetzung $=C^{18}H^{16}O^{2}+NH^{3}$. Andere Verbindungen mit Basen finden sich nicht beschrieben.

Wird Zimmtöl lange aufbewahrt, so setzen sich daraus Krystalle ab. Diese Krystalle sind sauer und haben so viel Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, dafs man sie dafür gehalten hat. In kochendheifsem Wasser sind sie auflöslich und setzen sich beim Erkalten in farblosen Blättern wieder daraus ab. Diese Krystalle sind eine eigenthümliche Säure, welche sie Zimmtsäure genannt haben. In den Krystallen aber ist die Säure mit Wasser verbunden. Sie analysirten diese Säure und fanden dafür die Formel $C^{18}H^{14}O^{3}$. Es ist leicht einzusehen, dafs diese Säure durch Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Luft entsteht, denn wenn das Oel nach der Formel $C^{18}H^{16}O^{2}$ zusammengesetzt ist, so ist die wasserhaltige krystallisirte Säure $=C^{18}H^{16}O^{4}$. Wenn Zimmtöl ein Cinnamylwasserstoff ist, nämlich $=C^{18}H^{14}O^{2}+2H$, so ist es klar, dafs dabei das Cinnamyl mit einem Atom Sauerstoff die Säure bildet, und jene 2 Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff Wasser erzeugen. Ist das Zimmtöl feucht, so geht die Bildung dieser Säure viel geschwinder vor sich, es wird Sauerstoff absorbirt, aber kein Nebenproduct dabei erzeugt.

Stärker oxydirende Substanzen, wie z. B. kochende Salpetersäure oder Chlorkalk, bewirken die

Oxydation noch weiter, so dafs sich 4 Atome Kohlensäure neben 2 Atomen Wasser daraus bilden, und $C^{14}H^{10}$ mit 3 Atomen Sauerstoff und 1 Atom Wasser oder 1 Atom Kalkerde verbunden hinterbleibt, mit einem Wort, man erhält im ersteren Falle krystallisirte Benzoësäure, im letzteren aber benzoësaure Kalkerde. Dabei wird, zufolge ihrer Vermuthung, auch Ameisensäure gebildet. Wenn von 1 Atom Zimmtsäure

	18C + 16H + 4O
erhalten wird 1 At. Benzoësäure	14C + 12H + 4O
so bleiben übrig	4C + 4H,

welche mit 6 Atomen Sauerstoff 2 Atome Ameisensäure bilden. Die erhaltene Flüssigkeit hatte wirklich die Eigenschaft, nach Neutralisation metallisches Silber zu fällen, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt wurde.

Auch mit Chlor verbindet sich das Zimmtöl, und wird es damit gesättigt, so bildet sich eine Substanz, welche in langen, weifsen Nadeln sublimirt werden kann. Dabei bildet sich Salzsäure. Den neuen Körper nennen sie chloro-cinnor; er besteht aus $C^{18}H^{8}Cl^{8}O^{2}$. Er ist also Zimmtöl, worin die Hälfte seines Wasserstoffs durch eine gleiche Anzahl von Atomen Chlor ersetzt ist. Eine flüssige Verbindung mit Chlor soll sich vor der festen erzeugen, aber sie hat nicht rein erhalten werden können.

Stearopten aus Jasminöl

Herberger *) hat bemerkt, dafs aus Jasminöl, wenn es bis +7° abgekühlt ist, sich ein krystallisirtes Stearopten absetzt, theils in Gestalt von Blättchen, theils als körnige, talgartige Masse, welche auf Wasser schwimmt, bei +12° schmilzt, ange-

*) Buchners Repert. XLVIII. 108.

nehm riecht und campherähnlich schmeckt. Es ist wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich; es oxydirt nicht Kalium, löst Jod in Menge auf, und bildet damit eine anfänglich braune, nachher grüne Flüssigkeit, welche mit etwas Rückstand sich leicht überdestilliren läfst. Schwefelsäure löst davon einen Theil auf und scheidet eine rothgelbe, wachsähnliche Substanz aus, welche durch Kali gebleicht wird. Es verbindet sich mit Salpetersäure, wird anfangs dabei flüssig, und löst sich nachher ohne sichtbare Zersetzung darin auf. Salzsäure läfst auch eine wachsähnliche Substanz ungelöst. Es backt in Essigsäure und Ammoniak ohne sichtbare Lösung zusammen. Dasselbe geschieht mit verdünnten Lösungen des ätzenden und kohlensauren Kali's, aber etwas wird davon aufgelöst.

Stearopten von Nelkenöl.

Bonatre *) hat eine krystallinische Substanz beschrieben, welche sich nach einiger Zeit in einem mit Nelkenöl gesättigten destillirten Wasser bildet. Diese Substanz ist nicht Caryophyllin, und ist daher von ihm *Eugenin* (von Eugenia caryophyllata) genannt worden. Sie krystallisirt in dünnen, weifsen, durchscheinenden, mehrere Linien breiten Schuppen, die aber mit der Zeit gelb werden. Sie besitzt einen schwachen Geruch des Oels, und hat wenig Geschmack. Sie löst sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Sie färbt sich mit Salpetersäure blutroth, ganz eben so, wie das Nelkenöl, wodurch es sich von Caryophyllin unterscheidet, welches nicht dadurch gefärbt wird. Die Analyse dieser Substanz von Dumas wurde im letzten Jahresberichte, p. 294., angeführt, ohne dafs über

*) Journ. de Pharm. XX. 565.

die Eigenschaften derselben und ihren Namen, welcher ihr damals noch nicht gegeben war, etwas gesagt werden konnte. Anstatt dafs es, in Uebereinstimmung mit anderen, dem Wasser ausgesetzten Oelen, eine Verbindung von 1 Atom Nelkenöl mit 1 oder 2 Atomen Wasser hätte sein sollen, fand er, dafs es Nelkenöl war, welches 1 Atom Wasser verloren hatte.

Terpentinöl mit Schwefelsäure destillirt.

Boutigny *) hat gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und Terpentinöls zusammen destillirt. In die Vorlage gingen zwei Flüssigkeiten über, die sich nicht vermischten. Die schwerere war farblos und roch stark nach schwefliger Säure. Als diese Säure durch Kalkerde und Wasser daraus entfernt war, roch das Uebriggebliebene unerträglich. Die leichtere Flüssigkeit war gelb, enthielt freie Schwefelsäure, welche durch kohlensaures Kali weggewaschen werden konnte; dadurch wurde es ganz neutral, roch eigenthümlich, etwas nach Thymian. Gewöhnliche Reagentien wirkten nicht darauf. In der Retorte hinterblieb ein schwarzer Theer, welcher Schwefelsäure, die von Wasser ausgezogen wurde, enthielt. Die zähe Masse wurde von wasserfreiem Alkohol, mit Hinterlassung eines schwarzen unlöslichen Theils, aufgelöst. Beide enthielten Schwefel, und gaben bei der Destillation Schwefelwasserstoff, Schwefel und ein flüchtiges Oel, auf welches Kalium ohne Wirkung war. Dieses Verhalten der Schwefelsäure zu Terpentinöl verdient weiter verfolgt zu werden.

Fuselöl der Kartoffeln.

Dumas **) hat das Fuselöl der Kartoffeln untersucht. Er hatte es im rohen Zustande erhal-

---

*) Journ. de Ch. Med. X. 385.

**) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 314.

ten und in Dubrunfaut's Branntwein-Brennerei gesammelt. Es besafs eine starke gelbbraune Farbe und einen sehr übelen Geruch, welcher, eine Weile eingeathmet, Ekel und Kopfschmerzen erregte.

Wurde es mit gewöhnlicher Pottasche umdestillirt, so verschwand der widrige Geruch, und es bekam dadurch einen angenehmeren Geruch nach Aepfel- oder Salpeteräther. Es enthielt viel Alkohol, welcher durch Destillation getrennt werden konnte. Die erste Portion war blofs wasserhaltiger Alkohol, worauf ein Gemisch des Oels mit Alkohol folgte, welcher durch eine neue Rectification getrennt werden kann, und zuletzt hinterblieb ein Oel, welches seinen Kochpunkt zwischen $+130^{\circ}$ und 132° hatte, dieses wurde nun als das Fuselöl der Kartoffeln gesammelt. Nach Umdestillirung zur völligen Befreiung von Alkohol hatte es folgende Eigenschaften: Farblose klare Flüssigkeit, von eigenthümlichem ekelhaften Geruch. Specifisches Gewicht desselben in Gasform $= 3,147$ bei 0° und $0'',76$. Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	69,3 — 68,6	5	68,6
Wasserstoff	13,6 — 13,6	12	13,4
Sauerstoff	17,1 — 17,8	1	18,0.

Wird diese Zusammensetzung, $C^5H^{12}O$, mit dem spec. Gewichte der Bestandtheile in Gasform verglichen, so wird 6,1442 erhalten, wovon die Hälfte 3,0721 beträgt. Diefs ist der einzige Umstand, welcher das aus der Analyse berechnete Verhältnifs der Atome der Elemente einigermafsen controlirt. Ich mufs dabei jedoch erinnern, dafs diese Controle nicht als Beweis genommen werden kann, weil, wenn das Atom des Oels vier Mal so viel wiegen sollte, worüber man nichts weifs, so könnten

ein oder einige Atome Kohlenstoff oder Wasserstoff anders ausfallen, ohne dafs dadurch die Abweichung von dem durch Versuche gefundenen specifischen Gewichte gröfser werde, als die jetzt beobachtete.

Krystalle, welche in den Oelen von Terpentin, Ocymum basilicum und Cardamomum minus entstehen.

Dumas und Peligot *) haben verschiedene krystallinische Absätze aus flüchtigen Oelen, als von Ocymum basilicum, Cardamomum minus und Terpentin, untersucht, und dieselben nicht nur von gleicher Zusammensetzung, sondern auch von gleichen äufseren Eigenschaften und Krystallform befunden. Sie fanden nämlich die Zusammensetzung des Oels von:

	Terpent.	Cardam.	Basil.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	63,8	63,8	64,0	10	63,6
Wasserstoff	11,4	11,5	11,4	22	11,4
Sauerstoff	24,8	24,7	24,6	3	25,0.

Dumas gibt dafür die rationelle Formel $C^{10}H^{16}+3\dot{H}$. Also 1 Atom Wasser mehr, als Blanchett und Sell in der aus Terpentinöl erhaltenen krystallisirten Masse gefunden haben, deren durch die Analyse erhaltene Formel $C^{10}H^{16}+2\dot{H}$ (Jahresb. 1835, p. 301.) war.

Ausbeute der flüchtigen Oele aus Pflanzen.

Raybaud **), einer der geschicktesten Parfümeurs in Paris, hat eine Liste von nicht weniger als 207 verschiedenen Pflanzen oder Pflanzentheilen mitgetheilt, welche er in der Absicht hat destilliren lassen, um die Mengen des Products zu bestimmen; wobei wir zugleich die Beschaffenheit sowohl der Pflanzen selbst, als auch der Producte und die Zeiten, wann die Destillation angestellt worden war,

---

*) Annales de Ch. et de Ph. LVII. 334.

**) Journ. der Pharm. XX. 437.

aufgeführt finden. Ein Ungenannter *) hat eine Liste von 10 der am gewöhnlichsten vorkommenden flüchtigen Oele, und ihrer Ausbeute aus bestimmten Mengen von Vegetabilien geliefert; und endlich hat auch Bley **) eine ähnliche Liste von 26 Oelen mitgetheilt. Ich verweise auf die näheren Angaben.

Harze. Untersuchung der Zusammensetzung einiger Harze.

H. Rose ***) hat die Harze des Copaivabalsams und des Terpentins, so wie auch die Verbindungen derselben mit Salzbasen untersucht; er gelangte dabei zu dem interessanten Resultate, daſs dieselben isomerisch sind. Blanchett und Sell hatten bekanntlich gefunden, daſs das Colophonium, oder das Harz im Terpentin, so zusammengesetzt sei, als bestände es aus 1 Atom Terpentinöl und 1 Atom Sauerstoff $= C^{10}H^{16} + O$. Eben so hat nun Rose das krystallisirte Harz des Copaivabalsams, welches zuerst von Schweitzer dargestellt worden ist, das krystallisirende Harz aus Terpentin, nämlich Unverdorbens Silvinsäure, und das nicht krystallisirende Harz desselben, die sogenannte Pininsäure, zusammengesetzt gefunden. Alle diese haben die Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden, und mit Alkohol eine Auflösung zu geben, die durch salpetersaures Silberoxyd, welches in Alkohol gelöst ist, nicht gefällt wird; aber die Lösung ihrer Verbindungen mit Alkalien gibt damit einen Niederschlag, welcher bei dem Copaivaharz und der Silvinsäure krystallinisch ist, sich aber am Lichte schwärzt, und, wie ein Harz, geschmolzen werden kann.

---

*) Pharm. Centr. Blatt. 1834, No. 27. p. 432.

**) Ebend. No. 49, 779. Aus Buchn. Repert. XLVIII. 92.

***) Poggend. Ann. XXXIII. 33.

kann. Die Lösung dieser Harze in Alkohol wird durch eine Lösung des essigsauren Bleioxyds in Alkohol gefällt, und aus einer Verbindung derselben mit Alkalien kann, durch doppelte Zersetzung, durch Chlorcalcium eine unlösliche Kalkverbindung erhalten werden. Alle diese Verbindungen waren so zusammengesetzt, dafs, wenn der Sauerstoff der Base mit dem der Harze verglichen wird, sie sich verhalten wie 1:4, woraus also hervorgeht, dafs das Atom der Harze 4 Mal so grofs ist, als aus der oben gegebenen Formel folgt. Hierbei kann ich jedoch den Umstand nicht unbemerkt lassen, dafs wir wohl das Atom des Terpentinöles unrichtigerweise zu $C^{10}H^{16}$ annehmen. Es ist gewifs, dafs diese Menge sich mit einem einfachen Atome Chlor verbindet, aber es ist das Doppelatom, welches ein Aequivalent mit 1 Atom der meisten Körper ist. Daraus folgt also, dafs das Terpentinöl nach der Formel $C^{20}H^{32}$, und sein Oxyd nach der Formel $C^{20}H^{32}+2O$ zusammengesetzt ist. Wenn nun jene Verbindungen Biresinate sind (von schwachen Säuren wird nämlich, wie wir es bei der Borsäure wissen, ein solcher Sättigungsgrad leichter, als von andern, hervorgebracht), so sind die scheinbaren Abweichungen weggeräumt, und das Harz das Oxyd des Oels, aber nicht das Oxyd eines polymerischen Radikals.

Krystallisirtes Harz von Elemi.

Rose hat ferner ein Paar nicht saure Harze untersucht, nämlich die krystallisirten Harze von Elemi und Euphorbium. Sie werden erhalten, wenn man die Harze zuerst mit kaltem Alkohol behandelt, den dabei gebliebenen Rückstand hierauf mit Alkohol kocht, und die jetzt erhaltene Lösung der freiwilligen Verdunstung übergibt, wobei die Harze auskrystallisiren. Von Elemi erhält man viel mehr

und weifsere und reinere Krystalle, als von Euphorbium. Keins von beiden ist electronegativ oder kann mit Basen verbunden werden. Rose fand sie zusammengesetzt, wie folgt:

	Harz von Elemi.		Euphorbium.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	82,85 — 83,25		81,70	20	83,61
Wasserstoff	11,24 — 11,34		11,36	32	10,91
Sauerstoff	5,91 — 5,41		6,94	1	5,47.

Rose vermuthet, dafs beide Harze gleich zusammengesetzt sein könnten, und dafs die Abweichungen von Einmischungen fremder Substanzen in dem Harze von Euphorbium entstanden wären. Die Analyse des Elemiharzes stimmt mit den berechneten Atomenzahlen, nämlich mit $C^{20}H^{32}+O$ überein, und es ist folglich der erste Oxydationsgrad eines mit Terpentinöl isomerischen Oels. Diese Annäherungen sind von besonderem Interesse.

Pastó-Harz. Boussingault *) hat ein Harz beschrieben und analysirt, welches die Indianer von Pastó zum Ueberziehen des Holzes anwenden, um dasselbe wasserdicht zu machen. Der Ursprung dieses Harzes, welches durch Tauschhandel von Macao nach Pastó kommt, ist unbekannt. Es ist grün, und wird, wie Waitzenkleber, in der Wärme weich und elastisch. Es kann zu dünnen Häutchen ausgedehnt und unmittelbar auf Holz gelegt und befestigt werden. Im Anfange sind diese Häutchen weich und können abgezogen werden, aber bald erhärten sie und kleben fest an, und werden hierauf weder von Wasser, noch Alkohol, Aether und flüchtigen oder fetten Oelen, sowohl in der Kälte, wie in der

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 216.

Wärme, angegriffen; auch springen und schuppen sie nicht ab.

Dieses Harz ist ohne Geruch und Geschmack und schwerer als Wasser. Der Bruch ist glasartig. Es ist zu zähe, als dafs es sich zu Pulver zerreiben liefse, und es mufs geraspelt werden. Durch Reiben wird es ein wenig electrisch. Etwas über 100° erhitzt, wird es, wie Caoutchouc, elastisch. Alkohol zieht ein grünes Harz aus, löst aber den Rückstand auch nicht in der Siedhitze. Aether löst dasselbe nicht, sondern zieht nur ein grünes Harz aus, und das übrige schwillt darin auf, wie Caoutchouc in Aether. Eben so schwillt es in erwärmten fetten Oelen auf, ohne darin gelöst zu werden. Terpentinöl greift es nicht einmal beim Kochen an. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst, durch Wasser aber wieder ausgeschieden. Auch löst es sich im kaustischen Kali, so dafs die Lösung beim Erkalten erstarrt; wird diese Lösung mit mehr Wasser und mit einer Säure gefällt, so erhält man das Harz in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen unverändert wieder, aber es enthält dann chemisch gebundenes Wasser. Bis zu + 130° erhitzt, schmilzt es und gibt alles Wasser wieder ab, ist dann nach dem Erkalten braun, sehr zähe und löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,8 — 71,5	5	71,4
Wasserstoff	9,5 — 10,0	8	9,6
Sauerstoff	18,7 — 18,5	1	19,0.

Dieses kann wieder, was bemerkenswerth genug ist, dasselbe Radikal, wie in den vorhergehenden Harzen, sein, aber verbunden mit 4 Atomen Sauerstoff $= C^{20}H^{32} + 4O$. In dem Elemiharze

ist demnach das Radikal mit 1 Atom Sauerstoff, in den von Rose untersuchten Harzen mit 2 Atomen, und in dem Pastó-Harze mit 4 Atomen verbunden. Auch dieses scheint ein electronegatives Harz zu sein.

Caoutchouc. Beale und Enderby *) haben durch trockne Destillation des Caoutchouc's 83⅓ Proc. seines Gewichts eines flüchtigen Oeles daraus erhalten, welches ein spec. Gewicht von 0,640 besafs, und nach Dumas aus 88,0 Kohlenstoff und 12,0 Wasserstoff bestand. Es ist farblos und klar, und riecht übel. Die merkwürdigste Eigenschaft desselben ist die, dafs es Copal und das Caoutchouc selbst auflöst.

Analyse des Opiums. Mulder **) hat 5 Opiumsorten von Smirna untersucht. Das Resultat dieser Untersuchung in Zahlen ist folgendes:

Narcotin	6,808	8,150	9,360	7,702	6,546
Morphin	10,842	4,106	9,852	2,842	3,800
Codeïn	0,678	0,834	0,848	0,858	0,620
Narceïn	6,662	7,506	7,684	9,902	13,240
Meconin	0,804	0,846	0,314	1,380	0,608
Meconsäure	5,124	3,968	7,620	7,252	6,644
Fett	2,166	1,350	1,816	4,204	1,508
Caoutchouc	6,012	5,026	3,674	3,754	3,206
Harz	3,582	2,028	4,112	2,208	1,834
Gummiger Extractivstoff	25,200	31,470	21,834	22,606	25,740
Gummi	1,042	2,896	0,698	2,998	0,896
Pflanzenschleim	19,086	17,098	21,064	18,496	18,022
Wasser	9,846	12,226	11,422	13,044	14,002
Verlust	2,148	2,496	0,568	2,754	3,334.

*) L'Institut, 1834, No. 69. p. 290.

**) G. J. Mulder's Natuur- en Scheikundig-Archief, II. 507.

Schindler *) gibt folgendes Resultat vergleichender Analysen des Opiums aus verschiedenen Gegenden an:

	von Smirna.	von Konstantinopel.	von Egypten.
Morphin	10,30	4,50	7,00
Codeïn	0,25	0,52	
Meconin	0,08	0,30	
Narcotin	1,30	3,47	2,68
Narceïn	0,71	0,42	
Meconsäure	4,70	4,38	
Eigenthümliches Harz	10,93	8,10	
Kalkerde	0,40	0,02	
Talkerde	0,07	0,40	
Thonerde, Eisenoxyd, Kieselerde und phosphorsaure Kalkerde	0,24	0,22	
Salze und flüchtiges Oel, ungefähr	0,36	0,36	
Pflanzenschleim, Caoutchouc, saures Fett und Faserstoff	26,25	17,18	
Braune in Alkohol und Wasser lösliche Säure	1,04	0,40	
Braune, nur im Wasser lösliche Säure, Gummi und Verlust	40,13	56,49.	

Mehrere Pflanzenfarben sind nur höhere Oxy-

Kuhlmann **) hat durch mehrere Versuche dargethan, daſs die bekannte Erscheinung der Reduction und Wiederoxydation des Indigo's auch bei

*) Pharm. Centr. Bl. 1834, No. 60. p. 950. Vergl. hiermit die von Biltz angestellten Analysen, Jahresbericht 1833, p. 280.

**) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 291.

dationsstufen, die reducirbar sind.

sehr vielen Pflanzenfarben, welche anfänglich im Pflanzenreiche im ungefärbten Zustande gefunden, allmälig aber durch den Einfluſs des Sauerstoffs der Luft gefärbt werden, hervorgebracht werden kann. Daſs einige Farben, welche wir aus Flechten erhalten, wie z. B. Lackmus und Orseille, sich so verhalten, ist schon länger bekannt. Kuhlmann führt an, daſs die braune, beinahe schwarze Farbe, welche der Saft von Kartoffeln und Runkelrüben in Berührung mit Luft annimmt, nicht in einem Gase entstehe, welches keinen Sauerstoff enthalte. Ist die Färbung einmal eingetreten, so kann sie durch Zinnoxydul wieder aufgehoben werden, so daſs die Flüssigkeit farblos wird, und eine Portion des Zinnoxyduls in Zinnsesquioxydul übergeht. Wurde ein Decoct von Campechenholz mit Salzsäure vermischt und nun ein wenig Zink zugesetzt, so veränderte sich die Farbe sehr bald, anfangs in Braun und dann in Gelb. Aehnliches findet in dem Inneren der Holzblöcke statt, bevor die Wirkung der Luft sich dahin erstrecken konnte. Nachher fallen daraus eine Menge kleiner, glänzender, weiſsgrauer Krystalle nieder, welche an der Luft sich wieder rothbraun färben. Sie sollen später näher untersucht werden. Die gelbe Auflösung absorbirte aus der Luft wieder Sauerstoff, wurde dadurch wieder roth, und setzte kleine karmoisinrothe Krystalle ab. Durch schwefelsaures Eisenoxydul und kaustisches Kali wurde das Decoct entfärbt, aber es erhielt seine Farbe nicht wieder an der Luft, obschon keine Spur des Farbstoffes mit dem neugebildeten Eisenoxyd niedergefallen war. In dem Decoct von Brasilienholz, in dem Safte von rothem Kohl, und in dem durch freie Säure gerötheten Safte der rothen Runkelrüben bewirkte sowohl Schwefelwasser-

stoff, als auch sich auflösendes Zink, dieselbe Reduction; aber die Farbe des rothen Kohls und der rothen Rüben erscheint, nach Reduction mit Ammonium-Sulfhydrat, an der Luft nicht wieder. Auch Cochenilleroth läfst sich auf diese Weise reduciren, besonders schnell durch auflösendes Zink, worauf die rothe Farbe durch Absorption von Sauerstoff wieder zum Vorschein kommt. Kuhlmann hat mehrere Versuche angestellt, um zu beweisen, dafs die bleichenden Wirkungen der schwefligen Säure auf einige Farbstoffe in einer Reduction bestehen, und glaubt es dadurch zu beweisen, dafs eine gewisse Portion Chlor die Farbe wieder herstellt. Aber, so viel Wahrscheinlichkeit dieses Raisonnement auch hat, so finden wir doch in älteren Versuchen keine Bestätigung, worin nämlich gezeigt ist, dafs ohne Zugabe von Sauerstoff die Farben wieder hergestellt werden durch eine stärkere Säure, wie z. B. durch Schwefelsäure, welche die schweflige Säure austreibt. Bis jetzt kennt man keine Reductions-Erscheinungen bei anderen Pflanzenfarben, als rothen oder blauen, aber nicht mit gelben oder grünen.

Mit dem Farbstoffe der Rhabarberwurzel sind theils von Brandes, theils von Geiger *) sehr interessante Versuche angestellt worden. Aus diesen Versuchen folgt, dafs dieser Farbstoff, gleichwie die Farbstoffe im Allgemeinen, ein electronegativer Körper ist, welcher sich gerne mit Basen verbindet. Brandes hat dafür den Namen *Rheïn* vorgeschlagen, welcher sowohl wegen seiner Kürze als seines Wohlklangs dem von Geiger gewählten Rhabarbarin vorgezogen zu werden verdient.

*) Annal. der Pharm. IX. 85, 91, 304.

Das von Vaudin beschriebene Rheïn (Jahresb. 1828, p. 270.) ist völlig dieselbe Substanz. Ich werde 2 Bereitungsmethoden anführen, wovon die eine, von Brandes, zwar die kürzeste ist, aber nach welcher nicht alles gewonnen wird, und die andere, von Geiger, wiewohl sie umständlicher ist, jedoch die möglichst gröfste Ausbeute liefert, welche sich auf $\frac{1}{2}$ Unze von 1 Pfund chinesischem Rhabarber beläuft.

1. Man zieht Rhabarberpulver mit Aether aus (am besten auf die von Pelouze beim Galläpfelpulver in Anwendung gebrachte Weise, Jahresb. 1835, p. 229.), destillirt den Aether wieder ab, so dafs davon nur wenig im Rückstande verbleibt, und überläfst die Flüssigkeit sich selbst, wobei sich daraus kleine braungelbe Krystallkörner absetzen; diese befreit man durch Pressen von der Mutterlauge, und löst sie dann in kochendem 75procentigen Alkohol auf; beim Erkalten scheiden sie sich nun in reinerer Gestalt aus. Durch ein- oder mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren erhält man das Rheïn völlig rein.

2. Die Rhabarberwurzel wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol wieder abdestillirt, der Rückstand mit Wasser bis zur starken Trübung angerührt, mit ziemlich viel Salpetersäure vermischt, und unter öfterem Umrühren 4 Monate lang an einem temperirten Orte bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit, wo die meisten der Reindarstellung des Rheïns hinderlichen Substanzen zerstört worden sind, mischt man so lange Wasser hinzu, bis dadurch keine Trübung mehr entsteht, worauf man das Gefällte, worin das Rheïn enthalten ist, auf einem Filter sammelt, und daraus die Säure auswäscht. Nach dem Trocknen behandelt man es bis

zur völligen Erschöpfung mit Aether; hierbei wird eine dunkelgelbe Flüssigkeit erhalten, die man mit ein wenig frisch gefälltem Bleioxyd vermischt, welches daraus allen Gerbstoff aufnimmt, wobei aber nicht verhindert werden kann, dafs sich nicht auch Rheïn damit verbindet, wodurch es eine rothe und in Berührung mit Luft eine violette Farbe annimmt. Die Aetherlösung enthält indessen jetzt den reinen Farbstoff. Der gröfste Theil des Aethers wird abdestillirt, und der Rückstand auf einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Rheïn in hochgelben Krystallkörnern von ausgezeichneter Schönheit anschiefst, welche sich aber an den äufseren Rändern der Flüssigkeit etwas in's Purpurrothe ziehen. Aus dem Bleioxyde kann mit neuem Aether noch viel Rheïn ausgezogen werden. Zwischen den Krystallkörnern, welche so erhalten werden, bemerkt man mit einem Microscop kleine, durchscheinende, fast farblose Blättchen. Aber diese verhalten sich doch wie Rheïn, und scheinen sich durch nichts anderes zu unterscheiden, als durch eine durch deutlichere Auskrystallisirung bewirkte gröfsere Dichtigkeit. Zersetzt man das rothgefärbte Bleioxyd mit Aether und wenig Schwefelsäure, so erhält man noch mehr Rheïn, welches eben so rein ist, wie das Vorhergehende, dabei bleibt die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Gerbstoff ungelöst zurück, und es scheint, als könne die Digestion der Bleiverbindung mit blofsem Aether erspart werden.

Die Masse, welche der Aether ungelöst zurückläfst, wird zu Pulver zerrieben und mit einem Gemisch von drei Theilen Wasser und einem Theile Salpetersäure behandelt, welche letztere dabei zersetzt wird; die Einwirkung unterstützt man gegen

das Ende durch Wärme, bis die Salpetersäure keine Wirkung mehr ausübt. Wird das dabei ungelöst Gebliebene auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether und Bleioxyd wie zuvor behandelt, so erhält man eine neue Portion Rheïn. Diese Operationsmethode gründet sich auf die Löslichkeit des Rheïns in Aether und seine Eigenschaft, durch Salpetersäure nicht zerstört zu werden; Eigenschaften, welche schon früher aus Vaudin's Arbeit, wobei derselbe sich ihrer bediente, bekannt waren.

Das Rheïn hat folgende Eigenschaften: Kleine Körner oder warzenförmige Auswüchse, welche beim Trocknen ein nicht krystallinisches Pulver hinterlassen, welches eine intensivere gelbe Farbe, als Rhabarber selbst besitzt. Es ist geruch- und geschmacklos. Im trocknen Zustande ist es an der Luft unveränderlich. Es schmilzt beim Erhitzen zuerst ohne Zersetzung zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, färbt sich aber dann rothbraun und wird verkohlt, wobei sich aber kein Ammoniak erzeugt. Uebrigens kann es theilweise sublimirt werden. Es gibt einen gelben Rauch, welcher sich an kälteren Theilen zu einem gelben Anflug verdichtet, worin oft krystallinische Theile entdeckt werden können. Es ist sehr schwerlöslich in Wasser; kaltes Wasser löst ungefähr $\frac{1}{1000}$ auf, und färbt sich damit schwach gelb. Kochendes Wasser löst doppelt so viel auf, und färbt sich dadurch dunkler gelb. Alkohol von 75 Proc. löst sehr wenig davon auf, und in der Kälte ein wenig mehr als in der Wärme. Von wasserfreiem Alkohol bedarf es 112 Theile in der Siedhitze, in der Kälte aber 480 Theile zur Auflösung. Diese Lösungen röthen Lackmus. In Terpentin- und Mandelöl löst es sich in der

Kälte wenig, aber in gröfserer Menge, wenn man es damit kocht. Schwefelsäure und Salpetersäure färben es dunkelroth und lösen es auf; Wasser fällt es daraus aber unverändert und ohne einen Säuregehalt wieder aus. Salpetersäure kann darüber abdestillirt werden, ohne dafs dabei irgend eine Veränderung bewirkt wird. Mit Salzbasen bildet es schöne rothe Verbindungen; die Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden werden durch doppelte Zersetzung aus den Verbindungen des Rheïns mit Alkalien dargestellt. Sie sind unlöslich und die mit Metalloxyden verschieden gefärbt. Kupferoxyd gibt z. B. eine violette Verbindung, die an der Luft fast wie Kornblumen blau wird. Uebrigens sind diese Verbindungen nicht näher untersucht. Nach Geiger's Versuchen ist das Rheïn der wirksame Bestandtheil der Rhabarberwurzel, und findet sich in einer Infusion derselben in sofern aufgelöst, als es sich vermittelst anderer Bestandtheile der Wurzel in einer auflöslichen Verbindung darin befindet.

Gelber Farbestoff in Boletus hirsutus.

Lasteyrie *) gibt an, dafs Boletus hirsutus (Bulliard) eine reichliche Menge eines gelben Farbstoffes enthalte, welcher sich nicht nur zum Färben der Zeuge, sondern auch zu Wasser- und Oelfarben eigne. Schon durch blofses Kochen von einer Unze des Schwammes mit 6 Pfund Wasser wird eine Farbebrühe erhalten, die zum Färben angewandt werden kann, was vorzüglich schön auf Seide ausfällt. Dieser Farbstoff ist noch nicht isolirt dargestellt worden, so wie auch seine übrigen Eigenschaften noch unbekannt sind.

---

*) Pharm. Centr. Bl. 1834, No. 33. p. 526.

Gelber Farbstoff der Parmelia parietina.

Bei einer Untersuchung der gelben Wandflechte, Parmelia parietina, hat Herberger *) mit dem von Schrader darin entdeckten krystallisirbaren gelben Farbstoff einige Versuche angestellt. Nach Herberger enthält diese Flechte 3½ Proc. davon. Er fand, dafs derselbe bis zu einem gewissen Grade unverändert sublimirt werden kann, jedoch nicht ohne Einmischung von Zersetzungsproducten. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit karminrother Farbe auf, welche sich bald in Blutroth verändert. Das anfänglich dabei Ungelöstbleibende gleicht einem schwarzen Harze, wird aber allmälig von der Säure aufgelöst. Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen ihn mit gelber Farbe auf, kaustisches Kali aber anfänglich mit karminrother, nachher violett werdender Farbe; durch Säuren wird es aber wieder gelb. Bleioxyd und Zinnoxydul geben damit gelbe Lackfarben.

Rother Farbstoff in derselben Flechte.

Herberger hat ferner einen karminrothen, krystallisirbaren Farbstoff gefunden, welcher durch anhaltendes Kochen des gelben Farbstoffes mit Wasser daraus ausgezogen wird und höchstens ½ Procent vom Gewichte der Flechte beträgt. Dieser Farbstoff ist unlöslich in kaltem Wasser, aber auflöslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure, und so auch in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe auf. Er gibt mit Bleioxyd, Zinnoxydul und Alaunerde röthliche Lackfarben.

Pectin. Bereitung desselben.

Simonins **) gibt folgende Bereitungsmethode für das Pectin an: Man vermischt den ausgepreſsten klaren Saft von Wein- oder Johannis-

*) Buchner's Repert. XLVII. 179.

**) Journ. de Pharm. XX. 467.

beeren mit dem ebenfalls klaren Safte von sauren Kirschen, worauf sich das Pectin in Menge absetzt. Man decantirt sodann den Saft und wäscht das Pectin so lange, als noch etwas Färbendes ausgezogen wird. (Mehrere Säfte von unseren Früchten gelatiniren einige Zeit nachher, wenn sie mit ein wenig Salmiak vermischt worden sind.) Ich führe diese Bereitungsmethode an, weil sie weniger kostbar ist, als die von Braconnot, (Jahresb. 1833, p. 205.).

Santonin.

Trommsdorff *), d. Sohn, hat das Santonin einer vollständigen Untersuchung unterworfen. Folgende ist seine Bereitungsmethode: 4 Theile gröblich gepulverter Wurmsamen (Sem. santonicae) werden mit $1\frac{1}{2}$ Theilen trockner kaustischer Kalkerde gemischt und dreimal nach einander mit 16 bis 20 Theilen Branntwein von 0,93 bis 0,94 in Digestionswärme ausgezogen. Die gesammelten Alkoholauszüge werden destillirt, bis davon nur noch 12 bis 16 Theile übrig sind, welche nach dem Erkalten von dem durch Filtration getrennt werden, was sich dabei absetzte. Diese Lösung enthält nun eine Verbindung der Kalkerde mit Santonin; sie wird bis zur Hälfte abgedunstet, noch warm mit Essigsäure vermischt, so dafs davon ein deutlicher Ueberschufs vorhanden ist, und nun der Abkühlung übergeben. Das Santonin setzt sich jetzt in federähnlichen Krystallen ab, aber nicht rein, sondern vermischt mit einem braunen, harzartigen Körper, dessen Verbindung mit Kalk ebenfalls in der Lösung gefunden wird. Wird die Mutterlauge weiter zur Syrupsdicke verdunstet, und hierauf mit kaltem Wasser verdünnt, so entsteht ein mit Santoninkry-

*) Annal. der Pharm. XI. 190.

stallen untermischter Niederschlag. Beide Santoninfällungen werden nun mit einander vermischt und mit sehr kleinen Mengen kalten Alkohols wiederholt gerieben, so dafs dadurch das Harz mit dem möglichst kleinsten Verluste von Santonin aufgelöst wird; man sammelt das Santonin dann auf einem Filter, und wäscht es darauf mit kaltem und in kleinen Mengen aufgegossenem Alkohol so lange aus, bis er farblos abtropft. Das zurückbleibende Santonin wird in der 8- bis 10 fachen Menge 80 procentigen Alkohols in der Siedhitze aufgelöst, die Lösung mit etwas Blutlaugenkohle vermischt, kochendheifs filtrirt, und zum Abkühlen hingestellt. Man erhält dabei das Santonin in mehr oder weniger deutlichen, farblosen Krystallen angeschossen, welche sowohl im trocknen wie feuchten Zustande vor Lichtzutritt geschützt werden müssen.

Der Alkohol, womit das Santonin gewaschen, so wie der, woraus dasselbe krystallisirt worden ist, enthält davon noch etwas aufgelöst. Der Alkohol wird daher abdestillirt, der Rückstand in der Wärme in kaustischem Kali aufgelöst, die Lösung mit 6 bis 8 Mal so viel kaltem Wasser verdünnt, und bis zur sauren Reaction mit Essigsäure vermischt. Das Harz fällt dabei sogleich nieder, und die Flüssigkeit gibt nach Filtration und einiger Verdunstung eine Portion Santonin, welches ebenfalls mit Alkohol umkrystallisirt werden mufs.

Das Santonin besitzt folgende Eigenschaften: es krystallisirt in platten, sechsseitigen, an den Enden quer abgestumpften Prismen; auch bildet es lange Blätter, oder rectanguläre Tafeln und federförmige Krystalle mit Strahlen, die von der Mittellinie rechtwinklig ausgehen. Es ist farblos, ohne Geruch und Geschmack. Nach längerem Kauen be-

merkt man etwas Bitteres. Es bricht das Licht sehr stark, und färbt sich, demselben ausgesetzt, in wenig Minuten gelb. Im Dunkeln erleidet es keine Veränderung. Das specifische Gewicht desselben ist =1,247 bei +21°. Es schmilzt zwischen +135° und 136° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dabei verliert es nichts von seinem Gewichte. Erhält man es wenige Grade über +136°, so stöfst es einen weifsen, dicken Rauch aus, und kann, bei grofser Sorgfalt, unverändert und ohne alle Zersetzung in Nadeln sublimirt werden; steigt aber die Temperatur höher, so wird das Sublimat gelb und nicht krystallinisch, es schmilzt dann leicht und fliefst wieder zurück. In offener Luft kann es entzündet werden, und brennt mit leuchtender, rufsender Flamme. Von kaltem Wasser bedarf es 4- bis 5000 Theile, von kochendem aber nur 250 Theile zur Auflösung. Von Alkohol, dessen spec. Gewicht =0,848 ist, bedarf es zur Auflösung 43 Theile bei +15°, 12 Theile bei +50°, und nur 2,7 Theile bei +80°; von Branntwein, dessen spec. Gewicht =0,928 ist, 280 Theile bei +15°, und 10 Theile bei +84°. Es löst sich in 75 Theilen kaltem und und 42 Theilen kochendem Aether. Auch wird es von fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Keine dieser Auflösungen reagirt auf Pflanzenfarben, aber die mit Alkohol schmeckt sehr bitter. In geschmolzenem Zustande verbindet es sich weder mit Schwefel noch Phosphor. Auch Chlor und Jod wirken wenig darauf, jedoch wird es dadurch, wenn gleichzeitig Erhitzung angewandt wird, zerstört.

Schwefelsäure löst das Santonin ohne alle Färbung auf, und Wasser scheidet es daraus sogleich unverändert aus; überläfst man aber die Lösung

sich selbst, so färbt sie sich allmälig gelb, hierauf schwarzbraun, und Wasser fällt jetzt eine braune Substanz aus, welche nicht mehr unverändertes Santonin eingemischt enthält. Durch Kochen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit gleichen Theilen Wassers wird dieselbe Veränderung sogleich bewirkt. In der Kälte erfolgt keine Veränderung. Salpetersäure wirkt wenig darauf. Verdünnte wirkt nur wie Wasser. Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. löst in der Wärme das Santonin auf, welches beim Erkalten gröfstentheils wieder auskrystallisirt. Bei fortgesetztem Kochen erfolgt jedoch eine Zersetzung, wobei sich Oxalsäure und eine bittere, durch Wasser fällbare Substanz erzeugen. Phosphorsäure und Salzsäure wirken in der Kälte nicht darauf, lösen es aber beim Kochen auf, und verwandeln es in eine braune, harzähnliche Substanz. Concentrirte Essigsäure löst das Santonin schon in der Kälte auf, in der Wärme aber in der Menge, dafs die Lösung beim Erkalten krystallisirt. Dunstet man die Essigsäure weg, so hinterbleibt das Santonin unverändert.

Mit Alkalien und Salzbasen vereinigt sich das Santonin mit einer bestimmten aber schwachen Verwandtschaft. Die meisten dieser Verbindungen mit Metalloxyden sind bis zu einem gewissen Grade im Wasser löslich; die gesättigten Auflösungen ertragen nicht das Kochen, sondern die Basen scheiden sich dabei ab und fallen, wenn sie unlöslich sind, nieder, worauf dann das Santonin aus der erkaltenden Flüssigkeit auskrystallisirt.

Die Verbindung des Santonins mit Kali wird durch Kochen desselben mit concentrirter Kalilauge erhalten. Hat dabei die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht, so scheidet sich das Salz in

gel-

gelben, ölartigen Tropfen aus, welche nach dem Erkalten eine weiche, unkrystallisirbare, zerfliefsliche und in Alkohol lösliche Masse bilden. Am besten erhält man dieses Salz rein, wenn das Santonin in überschüssigem, kochendem kohlensauren Kali aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, und das *Santonin-Kali* aus dem Rückstande mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wird. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt es dann in Gestalt einer weifsen oder gelblichen, undeutlich krystallisirten Masse, welche leicht zerfliefst, sich in Alkohol löst, und alkalisch reagirt und schmeckt. Wird es in Wasser gelöst, und die Lösung einige Minuten gekocht, so wird es in seine Bestandtheile zerlegt, und beim Erkalten krystallisirt Santonin aus. Wird das Santonin mit Kali und schwachem Alkohol behandelt, so wird die Flüssigkeit während der Auflösung carminroth; diese Färbung verschwindet wieder, sobald die Verbindung erfolgt ist. Sie kann auch mit anderen Basen hervorgerufen werden, aber nicht ohne Beihülfe von Alkohol. Das so erhaltene Santonin-Kali ist übrigens ganz dem gleich, welches ohne Zusatz von Alkohol erhalten wird. *Santonin-Natron* wird wie das Santonin-Kali bereitet; es krystallisirt in kleinen, farblosen, zusammengruppirten Prismen, und wird durch's Sonnenlicht nicht gelb gefärbt. *Santonin-Ammoniak* besteht blofs in Auflösung, das Alkali dunstet ab und läfst das Santonin zurück. *Santonin-Kalk* erhält man durch Kochen des Santonins mit ungelöschtem Kalk und Branntwein; die Lösung wird hierauf durch Kohlensäure von überschüssiger Kalkerde befreit, verdunstet, von dem noch niederfallenden kohlensauren Kalk abfiltrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei derselbe in sei-

denglänzenden Nadeln auskrystallisirt. Ist das Abdunsten zu weit fortgesetzt, so erstarrt die ganze Masse zu einer Anhäufung von Nadeln. Das Salz ist leicht in Wasser und Branntwein, aber schwer in Alkohol löslich. *Santonin-Baryt* verhält sich eben so, und wird auch auf ähnliche Weise erhalten. Die *Talkerde-Verbindung* ist löslich, aber in getrennter Gestalt noch nicht dargestellt. Die *Thonerde-Verbindung* wird durch doppelte Zersetzung als ein weifser Niederschlag erhalten, welcher sich beim Kochen zersetzt und im Ueberschusse der Alaunauflösung auflöst. Die Verbindungen mit Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd sind in einer gewissen Menge Wasser löslich, aber sie scheiden sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, aus concentrirten Lösungen ab. Die Zink-Verbindung ist farblos, krystallinisch; die Eisenoxydul-Verbindung weifs, fein zertheilt und schnell gelb werdend; die Kupfer-Verbindung flockig und blafsblau. Die Eisenoxyd-Verbindung isabellgelb und unlöslich. Diese Verbindungen sind auch in Alkohol löslich. Die Blei-Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser etwas löslich. Sie bildet feine, seidenglänzende Nadeln. Sie ist auflöslich in Alkohol, und krystallisirt aus der siedendheifsen gesättigten Lösung beim Erkalten aus. Ueberschüssiger Bleizucker, damit gekocht, verwandelt sich in ein basisches Salz und läfst Santonin ungelöst zurück. Die Silber-Verbindung ist ein weifser, sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslicher Niederschlag. Die Quecksilberoxydul-Verbindung ist weifs, unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol. Die Quecksilberoxyd-Verbindung ist so löslich, dafs sie sich nur aus einer sehr concentrirten Flüssigkeit

ausscheidet. Sie löst sich auch leicht in Alkohol. Eine in der Siedhitze gesättigte Lösung des Santonins im Wasser gibt mit Galläpfel-Infusion einen gelben, in Alkohol löslichen Niederschlag.

Das Santonin erleidet eine merkliche Aenderung bei seinem Gelbwerden im Sonnenlichte. Sie geht sowohl in der Luft als im luftleeren Raume und unter Wasser, Alkohol, Aether, Oelen u. s. w. vor. Sie besteht, wie es scheint, in einer Umsetzung seiner Bestandtheile. Während dieser Umsetzung zerspringen die Krystalle mit großser Heftigkeit, so daſs die Theile weit umher geschleudert werden. Geschmolzenes Santonin bekommt Risse in allen Richtungen. Das violette Ende des Farbenbildes wirkt am kräftigsten, das rothe kaum merklich. Das gewöhnliche Tageslicht wirkt nur langsam. Wenn das Santonin diese Veränderung erlitten hat, entsteht keine rothe Farbe mehr, wenn dasselbe der Einwirkung von Alkohol und Basen ausgesetzt wird, sondern es wird gelb, und auch diese gelbe Farbe verschwindet wieder bei der Sättigung. Aus dieser Lösung wird es durch Säuren mit seinen ursprünglichen Eigenschaften gefällt, so daſs also die durch's Licht bewirkte Umsetzung durch Einwirkung der Basen wieder zurückgeht. Auch Alkohol bewirkt eine partielle Umsetzung, wenn darin das gelb gewordene Santonin aufgelöst wird. Die Farbe verschwindet nämlich, und nach dem Verdunsten und Abkühlen krystallisirt das Santonin, dem Anscheine nach wiederhergestellt, aus. Jedoch ist die Wiederherstellung noch nicht erfolgt, denn es färbt sich bei der Behandlung mit Alkohol und Alkalien nicht roth, sondern gelb. Diese Eigenschaft erhält es nicht eher wieder, als bis es mit einem Alkali verbunden, und aus dieser

Verbindung mit Säuren wieder abgeschieden worden ist. Dieses Verhalten verdient alle Aufmerksamkeit.

Das gelbe, nicht krystallinische Sublimat, welches bei der trocknen Destillation des Santonins erhalten wird, ist ebenfalls ein Körper, welcher Aufmerksamkeit verdient. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether und Alkali. Mit freien Alkalien bringt es eine so intensiv rothe Farbe hervor, daſs es dadurch zu einem der empfindlichsten Reagenzien für Alkalien wird. Diese Reaction ist die Ursache, warum sich der gröſste Theil der Verbindungen des Santonins dunkelroth färbt, wenn sie bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt werden. Das Santonin wird nämlich dabei in diese Substanz verwandelt, worauf die Basen damit jene Reaction bewirken. Diese Färbung kann z. B. mit der Zink- und Blei-, aber nicht mit der Thonerde-Verbindung hervorgebracht werden. Zwischen diesem gelben Körper und dem vorhin angeführten Rheïn zeigt sich eine so auffallende Aehnlichkeit, daſs es wohl untersucht zu werden verdiente, ob der gelbe Körper nicht künstlich erzeugtes Rheïn sei. — Diese vortreffliche Arbeit macht nicht allein dem Namen Trommsdorff, welcher bald ein Menschenalter hindurch in der Chemie geschätzt worden ist, Ehre, sondern läſst auch hoffen, daſs er es noch ein Menschenalter bleiben werde.

Liebig *) hat das Resultat der theils von ihm selbst, theils der unter seiner Leitung von Ettling und Laubenheimer angestellten Analysen mitgetheilt; und Alle stimmen darin mit einander

---

*) Ann. der Pharm. XI. 207.

überein, daſs die Zusammensetzung des Santonins durch $C^8 H^6 O$ ausgedrückt werden kann. Es enthält 73,63 Kohlenstoff, 7,21 Wasserstoff und 19,16 Sauerstoff. Die Sättigungs-Capacität wurde so gering gefunden, daſs das richtige Atomgewicht desselben nicht durch die angegebenen Atomzahlen ausgedrückt werden kann, sondern mit 12 Mal so groſsen Zahlen. Inzwischen bedürfte dieser Umstand wohl neuer Versuche, da es möglich sein könnte, daſs der untersuchte Sättigungsgrad nicht die theoretisch neutrale Verbindung war. Uebrigens bemerkt Liebig, daſs die Lösung des Santonins in Alkohol das Lackmus röthe, und sein ganzer Habitus den Fettsäuren gleiche.

Smilacin.

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichten habe ich eigenthümliche Substanzen anzuführen Gelegenheit gehabt, welche sich in der Wurzel von Smilax sassaparilla finden sollen. Pallota nannte das, was er gefunden hatte, Pariglin, Folchi Smilacin, Thubeuf Sasseparin; hierzu kommt auſserdem noch die Angabe von Batka *), daſs er darin eine eigenthümliche Säure, die er Parillinsäure genannt hat, gefunden habe. Dieser Körper wird aus dem Alkohol-Extract der Wurzel erhalten, wenn man dasselbe mit Wasser auszieht, die Lösung bis zur Trockne verdunstet, und das Hinterbliebene mit Salzsäure behandelt, wobei sich die Parillinsäure ausscheidet. Sie gleicht im wasserhaltigen Zustande den Fischschuppen, geschmolzen aber einem Harze. In höherer Temperatur wird sie zerstört. Sie löst sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol, und krystallisirt daraus durch Verdunstung. Sie röthet Lackmus, löst sich in Salpeter-

*) Journ. de Pharm. XX. 43.

säure ohne Zersetzung auf, und bildet mit Basen Salze, deren Auflösungen wie Seifenwasser schäumen. Batka behauptet, dafs Thubeuf's Sasseparin nur parillinsaures Kali sei.

Poggiale*) hat alle diese Angaben einer kritischen Untersuchung unterworfen, indem er jene Substanzen nach der von einem jeden gegebenen Vorschrift bereitete, sie mit einander verglich und zum Schlufs analysirte, wodurch er zu dem Resultate gelangte, dafs alle jene 4 Substanzen nicht nur gleiche Zusammensetzung haben, sondern auch gleiche chemische Eigenschaften besitzen. Er hat es vorgezogen, diese Substanz Sasseparin zu nennen. Ich habe Folchi's Smilacin beibehalten, weil dieser Name kürzer und nicht, wie jener, ein verstümmeltes lateinisches Wort ist.

Die beste Bereitungsmethode des Smilacins ist, nach Poggiale, die von Thubeuf**) angewandte. Man zieht die Wurzel mit warmem Alkohol aus, destillirt $\frac{7}{8}$ von der Tinctur ab, digerirt den Rückstand mit Thierkohle 24 Stunden lang, filtrirt noch warm und läfst krystallisiren. Durch Wiederauflösung und Krystallisation erhält man es noch reiner. Werden die Mutterlaugen im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit heifsem Wasser ausgezogen, wobei Harz und Fett zurückbleiben, die Lösungen in Wasser eingetrocknet, und das Hinterbliebene mit Alkohol behandelt, so gibt dieser nach der Verdunstung noch mehr Smilacin.

Das Smilacin hat, nach Poggiale, folgende

---

*) Journ. de Ch. medic. X. 577.

**) Journ. de Pharm. XX. 679.

Eigenschaften: es bildet eine weifse, pulverförmige Masse, welche, nach Auflösung in Alkohol und freiwilliger Verdunstung desselben, feine, nadelförmige Krystalle gibt, die farblos und, wenn sie sich nicht aufgelöst befinden, geschmacklos sind, im aufgelösten Zustande aber bitter und widrig schmecken; sie sind schwerer als Wasser, schwer in kaltem, mehr aber in kochendem Wasser löslich, auflöslicher in siedendheifsem, als in kaltem Alkohol. Die Lösung, sowohl im Wasser als im Alkohol, schäumt wie Seifenwasser; auch löst sie sich in kochendem Aether, in flüchtigen Oelen und etwas auch in fetten Oelen. Ohne dafs Smilacin auf Lackmus reagirt, soll es auf Curcuma und Veilchensaft eine alkalische Reaction ausüben, was wohl ein Irrthum sein dürfte. Es schmilzt zu einer gelben Flüssigkeit, verkohlt darauf, und wird, mit Hinterlassung einer metallisch-glänzenden Kohle, zerstört. Es ist löslich in verdünnten Säuren, so wie auch in alkalischen Flüssigkeiten, und wird aus diesen Lösungen durch Sättigung der Säuren oder Alkalien gefällt. Hiernach scheint es Aehnlichkeit mit Santonin zu haben. Durch aufgetropfte Schwefelsäure färbt es sich dunkelroth, violett und zuletzt gelb; zugefügtes Wasser scheidet aber das Smilacin unverändert wieder ab. Durch Salpetersäure wird es, obgleich langsam, zersetzt und gelb gefärbt; Wasser fällt übrigens unverändertes Smilacin. Löst man es in Salzsäure, und verdunstet diese Lösung im Wasserbade, so scheidet sich das Smilacin während der Verdunstung in besonders schönen Krystallen aus.

Die Krystalle enthalten 8,56 Proc. Wasser, welches beim Erhitzen fortgeht. Nicht weniger als 12 Analysen sind damit angestellt worden. Von

diesen werde ich die beiden Extreme, so wie die zuletzt von O. Henry *) angestellte, anführen:

	P.	P.	H.	Atome.	Berechn.
Kohlenstoff	62,07	62,83	62,84	8	61,19
Wasserstoff	8,40	8,41	9,76	14	8,75
Sauerstoff	29,53	28,76	27,40	3	30,06.

Hiernach entwirft Poggiale dafür die Formel $C^8H^{14}O^3$; durch Verrechnung gibt er allenthalben 15 Atome Wasserstoff an. Aus den angeführten Analysen erkennt man ganz deutlich, dafs die Formel nicht richtig ist, weil jede der 13 Analysen über 62 Proc. Kohlenstoff ergeben hat, und folglich 1 bis 1½ Proc. mehr, als hätte gefunden werden sollen. Was anstatt Poggiale's Formel substituirt werden mufste, kann unmöglich anders, als aus einer absolut richtigen Analyse, berechnet werden, und wäre auch eine von jenen 13 Analysen vollkommen richtig, so ist es doch eine Sache, welche von Niemanden erkannt werden kann.

Viscin. Macaire **) hat eine Substanz untersucht, welche aus dem Fruchtboden und dem Involucrum der Atractylis gummifera, einer in Sicilien wachsenden Pflanze, ausschwitzt. Er erkannte darin dieselbe klebrige Substanz, welche man durch einen besonderen Reinigungsprozefs aus den Mistelbeeren erhält, und Vogelleim genannt wird. Die Atractylis liefert sie rein. Macaire nennt sie *Viscin*, ein angemessener Name, welchen diese Substanz noch nicht erhalten hatte. Er gibt davon folgende Eigenschaften an: klebrig, so dafs es an den Händen haftet, trocknet nicht, halbdurchscheinend, Farbe ins

---

*) Journ. de Pharm. XX. 681.

**) Journ. für pract. Ch. I. 415.

Rothe sich ziehend. Erweicht beim Erhitzen, schmilzt sodann und bläht sich auf, besitzt aber nach dem Erkalten noch seine Klebrigkeit. Es kann entzündet werden, brennt mit leuchtender Flamme, und gibt dabei einen Rauch und Geruch, wie ein brennendes Oel. Unter den Destillationsproducten befindet sich kein Ammoniak. Lange unter Wasser verwahrt, wird seine Farbe gebleicht, es wird undurchsichtig, löst sich aber nicht darin auf. In kochendem Wasser wird es aber wieder durchsichtig, weicher, klebender und fadenziehend; es wird aber nicht im Mindesten darin aufgelöst. Kalter Alkohol löst es gar nicht auf, kochender nimmt ein wenig davon auf, was sich aber beim Erkalten in weifsen Flocken wieder ausscheidet. Von kochendem Aether wird es am besten aufgelöst, und beim Erkalten wird etwas wieder ausgeschieden. Diese Lösung ist grüngelb gefärbt, und läfst, nach dem Verdunsten des Aethers, das Viscin so klebend zurück, dafs man es kaum von den Fingern ablösen kann. Zum Terpentinöl verhält es sich, wie zum Aether. Das Terpentinöl dunstet nicht völlig davon weg, sondern hinterläfst es in einem aufserordentlich klebenden und durchsichtigen Zustande; kochender Alkohol zieht aber daraus das Terpentinöl aus. Fette Oele wirken weder kalt noch warm darauf. Schwefelsäure zerstört es und färbt sich damit langsam braun. In der Wärme wird die Masse schwarz und verkohlt. Salpetersäure löst es langsam auf und färbt sich dabei gelb. Nach Verdunstung bis zur Trockne hinterbleibt eine hellgelbe, nicht bittere Masse, welche keine Oxalsäure enthält und angezündet wie Zunder verglimmt. Von kaustischem Kali wird es mit rother Farbe aufgelöst. Von kochender Essigsäure wird das Viscin

nicht aufgelöst. Dagegen wird es von kaustischen Alkalien aufgelöst, die sich dabei schwach färben. Es besteht nach Macaire's Analyse aus 75,6 Kohlenstoff, 9,2 Wasserstoff, und 15,2 Sauerstoff. Der gewöhnliche Vogelleim ist ein Gemisch von Viscin, Pflanzenschleim und Essigsäure. Macaire bereitete diesen aus dem Splinte von Ilex aquifolium, welcher zerschnitten und 6 Stunden lang mit Wasser gekocht wurde. Der gröſstentheils ungelöste Splint wurde in einem verschlossenen Gefäſse in die Erde vergraben. Nach drei Wochen fand er darin viel Viscin gebildet; er wurde nun mit Wasser zu einem Brei gestoſsen, und dieser einige Zeit sich selbst überlassen, wodurch er sich in Vogelleim verwandelte. Der Splint der Mistel gibt dasselbe Resultat. Beide Pflanzen enthalten das Viscin nicht fertig gebildet.

Cubebin.

Cassola *) hat der scharfen Substanz, welche sich in den Cubeben findet, den Namen *Cubebin* gegeben. Man kocht 1 Theil Cubeben mit 4 Theilen Alkohol, filtrirt, preſst und destillirt den Alkohol wieder ab. Die rückständige Flüssigkeit wird in der Siedhitze mit Bleiessig gefällt, und der dadurch entstandene Niederschlag gewaschen, getrocknet und mit Alkohol behandelt, welcher nach Verdunstung das Cubebin hinterläſst. Dieses ist grüngelb gefärbt und von der Consistenz des Terpentins. Der Geschmack ist anfänglich süſslich, hinterher aber brennend, wie Cubeben. Es ist in wasserfreiem Alkohol und Aether leicht löslich, beinahe ganz unlöslich in kochendem Wasser, welches jedoch davon einen Geschmack annimmt. Es schmilzt bei +30°, wie Fett. Es ist völlig neutral

---

*) Journ. de Ch. medic. X. 685.

und macht den wirksamen Bestandtheil der Cubeben aus.

Lupinin.

Unter dem Namen: *Lupinin*, hat Cassola *) eine andere bittere, aus den Bohnen von Lupinus albus erhaltene Substanz beschrieben. Wird das Mehl dieser Bohnen mit wasserhaltigem Alkohol ausgezogen, und die Lösungen zur Trockne verdunstet, so erhält man das Lupinin. Es ist eine ins Grünliche fallende, durchsichtige, zerfliefsliche, in wasserfreiem Alkohol und Aether unlösliche Masse von bitterem Geschmack, welche sicherlich mehrere Pflanzenkörper eingemischt enthält.

Gährungs-Producte. Constitution des Alkohols.

Im Jahresberichte 1834, p. 192., habe ich einige Ansichten über die Zusammensetzung des Alkohols und Aethers dargelegt, woraus ich folgerte, dafs der Aether das Oxyd eines Radikals sei, dessen Doppelatom durch C^2H^5 ausgedrückt werden könne, und der Alkohol das Oxyd eines andern Radikals, nämlich C^3H^6. Die Gründe für diese Ansicht waren: 1) Eine Ungleichheit im Geruch und im Geschmack, die durch die Verbindung mit Wasser zu einem Hydrat schwerlich bewirkt worden sein könnte, und 2) dafs beide sich mit Säuren vereinigen lassen, nämlich zu Weinschwefelsäure und Aetherschwefelsäure, wobei der Alkohol sich in der ersten als Alkohol erhält, so dafs die Weinschwefelsäure durch Wasserverlust nicht in Aetherschwefelsäure verwandelt werden kann. Diese Ansicht ist von Liebig **), welcher den Alkohol als das Hydrat des Aethers betrachtet, mit folgenden Gründen bestritten worden: 1) In Erwägung, dafs der Aether mit Sauerstoffsäuren, und sein Radikal mit

---

*) Journ. de Ch. medic. X. 688.

**) Poggend. Annal. XXXI. 335.

Salzbildern verbunden werden kann, würde es ein Widerspruch sein, wenn man annehmen wollte, der Aether habe kein Hydrat, welches dann deutlich der Alkohol sein würde. Wenn aber hierin ein Widerspruch läge, was meines Erachtens nicht der Fall ist, so bietet die unorganische Natur dergleichen in zahlreicher Menge dar, so bilden z. B. die Oxyde von Antimon, Tellur und Blei keine Hydrate, die Alaunerde und das Eisenoxyd keine kohlensaure Salze. 2) Das specifische Gewicht des Alkoholgases bezeichnet kein besonderes Oxyd, indem es gleich ist mit dem des Aethergases, wozu das des Wassergases ohne Verdichtung gekommen ist. Aber dieser Umstand gibt keinen Beweis weder dafür, noch dagegen. 3) Würden wir zu der Annahme gezwungen, dafs die Bildung des Essigäthers, statt dafs sie eine blofse Substitution des Wassers durch die Säure wäre, in einer Umsetzung der Elemente durch eine so schwache Verwandtschaft, wie die der Essigsäure, bestände, von der man sich doch wohl keine prädisponirende Wirkung vorstellen könnte; und es wäre dann ganz unwahrscheinlich, dafs die Affinität der Essigsäure es vermögen sollte, 2 Atome Wasserstoff des Alkohols mit 1 Atom seines Sauerstoffs zu Wasser zu verbinden. Dieser Einwurf erscheint auf dem ersten Blick für die einfache Erklärung der Bildung des Essigäthers, nach der Ansicht, dafs der Alkohol das Hydrat des Aethers sei, von grofsem Gewicht. Aber es ist bekannt, dafs Essigsäure, wenn sie nicht eine gewisse Menge Schwefelsäure enthält, mit Alkohol entweder gar nicht, oder nur höchst unvollkommen Essigäther bilden kann. Dafs aber diese präsupponirte Zersetzung des Hydrats in Aether und Wasser nicht auf irgend einer electro-chemi-

schen Verwandtschaft beruhe, sondern auf der vorhin erwähnten geheimnifsvollen katalytischen Kraft, welche Säuren auf den Alkohol ausüben, und welche von der Schwefelsäure vollständiger als von der Essigsäure bewirkt wird, haben wir in dem Vorhergehenden gesehen (p. 241.). Die Bildung des Essigäthers beruht also nicht auf Wahlverwandtschaft, sondern auf der Verbindung der Essigsäure mit dem Aether in statu nascenti, nachdem der Aether, durch eine andere Kraft, als Wahlverwandtschaft, hinzugekommen ist.

4) Die sogenannte weinphosphorsaure Baryterde, die mit Wassergehalt als alkoholphosphorsaures Salz betrachtet werden kann, verliert beim Erhitzen diesen Wassergehalt und wird zu ätherphosphorsaurem Salze. Allein dieses Salz enthält nicht blofs 1, sondern 2 Atome Wasser, was nur Krystallwasser ist.

Von den für meine Meinung angeführten Gründen ist jetzt der eine, zufolge dessen es eine besondere Alkoholschwefelsäure geben müfste, ganz weggefallen, wie ich sogleich zeigen werde. Diefs wirft jedoch nicht den andern Grund über den Haufen, nämlich die Veränderung der äufseren Eigenschaften, welche das Wasser beim Aether bewirken sollte, im Fall der Wasserstoff und Sauerstoff, welche der Alkohol mehr als der Aether enthält, in dem Atome des Ersteren so placirt wären, wie ein Atom Wasser in einem Hydrate. Es ist allgemein bekannt, dafs sowohl bei der Vereinigung des Aethers mit einer Sauerstoffsäure, als bei dem Austausch des Sauerstoffs gegen einen Salzbilder, die Aethercharactere, z. B. Geruch und Geschmack, dadurch nicht so geändert werden, dafs nicht ein jeder diese Verbindungen für eine Aetherart erken-

nen werde, welche characteristische Eigenschaften dagegen durch ein Atom Wasser gänzlich aufgehoben werden müfsten. Aufserdem müfsten Substanzen, welche grofse Verwandtschaft zum Wasser haben, wie z. B. die wasserfreie Kalkerde, nothwendig Aether erzeugen, wenn der Alkohol das Hydrat des Aethers wäre. Inzwischen räume ich gerne ein, dafs die Meinung, nach welcher der Alkohol das Hydrat des Aethers ist, in der Entwickelung der Umsetzungen, wie solche bei der Erklärung der meisten Operationen vorkommen, besondere Leichtfafslichkeit mit sich führt, und dafs sie dazu in den Fällen vortheilhaft angewandt werden könnte, in welchen sie mit der Theorie nicht geradezu im Widerspruche steht, z. B. wenn angenommen würde, dafs stärkere Basen dem Alkohol das Hydratwasser nicht zu entziehen im Stande wären.

Weinschwefelsäure.

Marchand *) hat zu beweisen versucht, dafs das Wasseratom, welches in der Weinschwefelsäure mit dem Aether zu Alkohol verbunden sein soll, so leicht davon trennbar sei, dafs es in wasserfreier Luft und im luftleeren Raume über Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur davon verdunstet. Es ist bekannt, dafs Hennel die weinschwefelsauren Salze zuerst als Verbindungen von 1 At. eines schwefelsauren Salzes mit 1 At. schwefelsaurem Weinöl und mehr oder weniger Krystallwasser betrachtete (Jahresbericht 1830, p. 249.). Nachgehends zeigte Serullas (ebend., p. 251.), dafs sie 1 At. Wasser enthalten, welches daraus ohne Zerstörung derselben nicht entfernt werden könne, woraus dann zu folgen schien, dafs die Ansicht über dasselbe so modificirt werden müsse, dafs jene Salze aus 1 Atom eines

*) Poggend. Annal. XXXII. 454.

schwefelsauren Salzes und 1 Atom schwefelsaurem Aether zusammengesetzt wären. Hierauf zeigten Liebig und Wöhler, daſs, wenn man Krystalle von weinschwefelsaurer Baryterde einer Temperatur aussetze, bei welcher sie anfangen eine Portion ihres Wassers abzugeben, welches schon bei +20° beginnt, so daſs bei +40° das Salz schon teigig ist, dasselbe zugleich in der Art zersetzt werde, daſs wasserhaltige Schwefelsäure und ein schwefelsaures Salz erzeugt würden; daher die teigartige Beschaffenheit bei +40°. Wird das Salz hierauf im Wasser aufgelöst, so hinterläſst es, im Verhältnisse der fortgeschrittenen Zersetzung, mehr oder weniger schwefelsaure Baryterde. Aus diesem Umstande zogen sie den Schluſs, daſs dieses Salz kein Krystallwasser enthalte, sondern aus schwefelsaurer Baryterde und schwefelsaurem Alkohol zusammengesetzt sein müsse.

Jetzt entsteht die Frage: ist die von Liebig und Wöhler beobachtete Zersetzung des Salzes eine Folge des Entweichens von Wasser, oder eine Wirkung der Wärme, die gleichzeitig mit Wasserverlust verbunden, aber nicht dadurch bedingt ist. Das Letztere ist es, was Marchand zu beweisen sucht. Er führt an, daſs weinschwefelsaure Kalkerde, durch Trocknen in einem Strom von wasserfreier Luft, oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure, 10,914 Proc. Wasser verliere, und nach dem Glühen 41,981 Gyps liefere; diese Zahlen stimmen mit keiner anderen Zusammensetzung als mit $\dot{Ca}\dddot{S} + C^4H^{10}O\dddot{S} + 2\dot{H}$ überein. Nach dieser Formel sollte der Gyps 41,784, und das Wasser 10,966 betragen. Ein ganz gleicher Versuch wurde mit dem Baryterde-Salz angestellt, und dabei 8,21 Wasser und 59,96 schwefelsaure Baryt-

erde erhalten; was vollkommen zu derselben Formel führt, wenn darin $\dot{C}a$ durch $\dot{B}a$ ersetzt wird, so wie auch nach Verflüchtigung der beiden Atome Wasser ebenfalls eine Verbindung von 1 Atom schwefelsaurer Baryterde und 1 Atom schwefelsaurem Aether hinterblieb. Das Barytsalz war durch diese Verwitterung nicht zersetzt worden, es löste sich in Wasser ohne Rückstand, und nahm bei dem Umkrystallisiren wieder 2 Atome Krystallwasser auf. Auf gleiche Weise verhielt sich das Natronsalz, welches auch 2 Atome Wasser enthielt. Er gibt ferner an, daſs das Natronsalz, welches die Eigenschaft besitzt, zwischen +90° und +100° zu schmelzen, dabei zwar Wasser abgäbe, aber nur 1 Atom; ein Umstand, dessen vollkommene Richtigkeit er doch noch unentschieden gelassen hat. Der Hauptbeweis liegt jedoch in der Analyse des Kalisalzes. Dieses Salz bildet regelmäſsige Krystalle, welche weder beim Erwärmen, noch im luftleeren Raume über Schwefelsäure Wasser verlieren. Mit diesem Salze stellte er daher eine vollständige Analyse an, woraus sich die Zusammensetzung desselben ergab, wie folgt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Schwefelsaures Kali	52,620	1	52,955
Schwefelsäure	24,590	1	24,323
Kohlenwasserstoff	16,914	$C^4 H^8$	17,263
Wasser	5,591	1	5,459.

Hieraus zeigt sich, daſs das krystallisirte Kalisalz aus 1 Atom schwefelsaurem Kali und 1 Atom schwefelsaurem Aether zusammengesetzt ist, ohne alles Wasser; verhält es sich aber damit so, was wohl nicht mehr zu bezweifeln ist, so ist die Annahme von einem schwefelsauren Alkohol erweis-

lich

lich unrichtig, und dieser Umstand, in Verbindung mit der Erfahrung, dafs jene Salze mit einem Alkali gekocht in ein schwefelsaures Salz und Alkohol zersetzt werden, würde sehr zu Gunsten der Ansicht sprechen, dafs der Alkohol das Hydrat des Aethers sei, wenn es nur möglich wäre, ihn durch Substanzen mit stärkerer Verwandtschaft zum Wasser zu trennen, was sich bekanntlich nicht bewirken läfst, da weder Kalihydrat, noch wasserfreie Baryt- oder Kalkerde dem Alkohol das Wasser zu entziehen, und den Aether in Freiheit zu setzen vermögen. Möglicherweise könnte hier das Alkali eine vereinigende Wirkung ausüben, gleichwie die Säure durch katalytischen Einflufs eine zersetzende ausübt.

Bis auf Weiteres haben wir also 3 isomerische Aethersäuren, die jetzt erwähnte Weinschwefelsäure und die beiden von Magnus entdeckten, nämlich Aethionsäure und Isäthionsäure. Jedoch dürfte es vorzuziehen sein, für die am längsten bekannte den Namen Weinschwefelsäure beizubehalten. Da wir keine isomerische Modificationen der Schwefelsäure kennen, so wäre es vielleicht möglich, dafs alle drei ungleiche isomerische Aetherinoxyde enthalten.

Aether. Bildung desselben.

Im Anfange des gegenwärtigen Berichts über die Fortschritte der Pflanzenchemie (p. 241.) habe ich Mitscherlich's merkwürdige Entwickelung der Aetherbildung, so wie die höchst wichtigen Schlufsfolgerungen, zu welchen dieselbe führen kann, bereits erwähnt. Hier werde ich das Nähere der Versuche mittheilen. — In ein tubulirtes Destillationsgefäfs werden 50 Theile wasserfreien Alkohols gegossen, und hierauf mit 100 Theilen einer Schwefelsäure vermischt, die durch Vermischung von 5 Theilen concentrirter Säure mit 1 Theil Wasser erhalten wird, die also ein wenig mehr als 2 Atome

Wasser auf 1 Atom Schwefelsäure enthält. Du
den Tubus geht ein Glasrohr, welches mit ei
zur Seite stehenden Flasche, worin sich wasserfre
Alkohol befindet, in Verbindung steht, welchen l
steren man mittelst eines Hahns beliebig zufliefs
lassen kann. Dieses Rohr reicht nicht ganz t
den Boden des Destillationsgefäfses. Noch ei
Oeffnung für die Einsenkung eines Thermomet
macht den Versuch lehrreicher. Jetzt wird das G
misch erhitzt, und die Temperatur mufs allmälig l
+140° steigen; nun bemerkt man, wie hoch d
Flüssigkeit steht, und läfst Alkohol in einem di
nen Strahl zufliefsen. Das Feuer wird so unte
halten, dafs die Flüssigkeit nicht aufhört zu koche
und das Zufliefsen des Alkohols so regulirt, d
das Niveau der Flüssigkeit sich gleich bleibt. D
Destillationsproducte werden abgekühlt und gesa
melt, wozu es nöthig ist, dafs sie durch ein Ro
gehen, welches durch auffliefsendes Wasser k
erhalten wird, auf dieselbe Weise, wie bei ein
gewöhnlichen Kühlgeräthschaft. Das Ueberdesti
rende besteht aus 2 Lagen, und bestimmt man d
specifische Gewicht des Gemisches derselben,
findet man anfänglich =0,780, hierauf 0,788, u
so nimmt es ferner zu bis 0,798, worüber es ab
nicht geht, so lange der Versuch gehörig fortgese
wird. Man sieht nicht, dafs es eine Grenze gi
für die Menge des Alkohols, welche durch d
Flüssigkeit der Retorte in Aether verwandelt we
den kann. Das specifische Gewicht, welches d
Flüssigkeit, oder richtiger das Gemisch von beid
besitzt, ist genau dem des Alkohols gleich, u
zeigt, dafs die Bestandtheile des Alkohols wied
erhalten und nichts davon zurückgehalten word
ist. Dafs die Flüssigkeit im Anfange ein geringer

specifisches Gewicht besitzt, kommt daher, daſs die Schwefelsäure bei +140° ein wenig mehr Wasser zurückhalten kann, als ihr im Anfange beigemischt wurde, und welches also von ihr zurückgehalten wird, während Aether überdestillirt, und das Destillat specifisch leichter macht. Dieſs gibt Anlaſs zu vermuthen, daſs ein Gemisch von 1 Atom Schwefelsäure und 3 Atomen Wasser der eigentliche katalysirende Körper ist, daher also Aether ohne Wasser überdestillirt, bis die Säure diesen Verdünnungsgrad erreicht hat. Die zwei Flüssigkeiten, welche man erhält, sind 1) der leichtere Aether, welcher ein wenig Alkohol und Wasser aufgenommen hat, und 2) das neugebildete Wasser, vermischt mit unverändertem Alkohol, dessen Verdunstung mit den Dämpfen von Aether und Wasser nicht verhindert werden kann; auch ist in diesem Wasser ein wenig Aether aufgelöst. Den Aether trennt man durch Destillation, die man beendigt, wenn der Kochpunkt auf +80° gestiegen ist, und reinigt ihn nach den gewöhnlichen Vorschriften von Wasser und Alkohol, welche noch darin zurückgeblieben sind. Nach Mitscherlich's Versuchen erhält man ungefähr 65 Theile Aether, 17 Theile Wasser und 18 Theile Alkohol. Jedoch beruht die zuletzt erwähnte Beimischung ganz und gar auf dem schnellen Fortgang der Operation, so daſs davon mehr erhalten wird, wenn sie rasch, und weniger, wenn sie langsamer betrieben wurde. Nach der Rechnung sollten 65 Aether und 15,4 Theile Wasser erhalten werden. Näher kann man wohl schwerlich durch den Versuch kommen. Mitscherlich fand, daſs, wenn man die Schwefelsäure vorher nicht mit Wasser verdünne, der übergehende Aether viel länger ein geringeres spec. Gewicht be-

säfs, als 0,798, welches derselbe jedoch am Ende bekommt. Verdünnt man vorher die Säure, z. B. mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Wasser, so geht zuerst ein verdünnter Alkohol von 0,926 spec. Gew. über; aber dieses erreicht doch am Ende 0,798, und das, was diesem vorangeht, enthält im Anfange keinen Aether, hierauf aber wird die Menge desselben im Verhältnifs der Verminderung des spec. Gew. vergröfsert. Wird Schwefelsäure mit Alkohol im Ueberschufs vermischt, so destillirt Alkohol, bis der Kochpunkt der Flüssigkeit auf 126° gestiegen ist, bei welchem Aether anfängt zu destilliren, von dem die gröfste Menge zwischen +140° und 150° erhalten wird. Bei +160° beginnt Entwickelung von schwefliger Säure, aber es destillirt doch noch immer Aether in abnehmender Menge bis zu 200°.

Mitscherlich hat gezeigt, dafs die katalytische Kraft der Schwefelsäure durch Concentrirung und Temperaturerhöhung vermehrt wird, so dafs der Alkohol, wenn man bekanntlich zur Bereitung des ölbildenden Gases 1 Theil wasserfreien Alkohol mit 4 Theilen Schwefelsäure destillirt, theils in ölbildendes Gas und Wasser, theils in Weinöl und Wasser, und theils auch in Aether und Wasser zerlegt wird. Läfst man das ölbildende Gas durch eine abgekühlte Vorlage gehen, so verdichten sich darin fortwährend das Weinöl und Wasser, zum Beweis, dafs diese katalytische Kraft nicht auf einer Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser beruht. Während aber ein Theil der Schwefelsäure diese Wirkungen ausübt, wird ein anderer Theil derselben zersetzt, wobei sich schweflige Säure entwickelt, und Kohle in der Flüssigkeit ausgeschieden wird. Hierbei könnte man wohl sagen, dafs durch die Oxydation des Wasserstoffs

auf Kosten des Sauerstoffs der Säure Wasser erzeugt werde. Wäre dieses aber das Einzige, so müfste die Schwefelsäure das Wasser zurückhalten, und die Wirkung mit der Entwickelung der schwefligen Säure und Ausscheidung der Kohle aufhören. — Mitscherlich vergleicht dieses Verhalten der Schwefelsäure mit der Wirkung des Platins und Braunsteins auf Wasserstoffsuperoxyd, der Hefe auf eine Zuckerlösung, und mit der Verwandlung der Stärke in Zucker durch Schwefelsäure. Zur Unterscheidung der gewöhnlichen chemischen Wirkungen nennt er dasselbe »Zersetzung und Verbindung durch Contact.« Obgleich diese Bezeichnung auf der einen Seite sehr treffend ist, so schliefst sie doch auf der andern Seite eine Unbestimmtheit ein, weil alle Verbindungen und Trennungen durch Wahlverwandtschaft zwischen den Körpern, welche auf einander wirken, ebenfalls eine Berührung erfordern.

Auch Liebig *) hat über die Aetherbildung Versuche angestellt, in der Absicht, dadurch zu einer Erklärung derselben zu gelangen. Seine factischen Resultate stimmen mit denen von Mitscherlich in so weit, dafs er die gleichzeitige Destillation von Aether und Wasser zwischen +127 und 140°, die Schwärzung der Masse bei +160°, und die Entwickelung der schwefligen Säure bei +167° beobachtet hat. Er hält, doch nur vermuthungsweise, eine Temperatur von +124 bis +127° für die vortheilhafteste. Ich übergehe seine Versuche, die Aetherbildung und gleichzeitige Wassererzeugung aus der Bildung und Wiederzersetzung der Weinschwefelsäure auf ungleichen Punkten zu er-

*) Poggend. Annal. XXXI. 321.

klären, welche alle Aufmerksamkeit verdient hätten, wenn nicht das Räthsel gelöst gewesen wäre.

Cyanwasserstoffäther.

Durch Zeise's Versuche über die Bildung des Mercaptans veranlafst, hat Pelouze *) die wechselseitige Zersetzung der Weinschwefelsäure mit Cyankalium untersucht, wodurch er zu der Entdeckung eines Cyanwasserstoffäthers gelangte, der sich leicht daraus abdestilliren liefs. Seine Eigenschaften sind folgende: farblose, stark knoblauchartig riechende Flüssigkeit, von 0,787 spec. Gew. bei +15°, sein Kochpunkt fällt bei +82° bei einer Pression von 787, ist leicht entzündlich, schwerlöslich in Wasser, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether, und wird in dieser Auflösung nicht durch salpetersaures Silber zersetzt. Er besteht aus gleichen Raumtheilen ölbildenden Gases und Cyanwasserstoffgases, verdichtet zur Hälfte. Er wirkt sehr heftig auf Thiere.

Schwefelcyanäther.

Liebig **) hat den von ihm sogenannten Schwefelcyanäther (Jahresb. 1831, p. 227.) näher untersucht, und gefunden, dafs er, wenn man ihn zur Befreiung von möglicherweise anhängender Schwefelcyanwasserstoffsäure über Kalk destillirt, dann nicht mehr Stickstoff enthält. Das Cyan gibt dabei Veranlassung zur Bildung von Ammoniak, welches bei der Bildung der ölartigen Flüssigkeit in Verbindung mit Schwefelsäure zurückbleibt. Es enthält dann nicht Mercaptan, sondern scheint dem Thialöl von Zeise (Jahresb. 1835, p. 343.) am meisten ähnlich zu sein, enthält aber wahrscheinlich zugleich auch Schwefelwasserstoff.

---

*) Poggend. Annal. XXXII. 304.

**) Annal. der Pharm. XI. 18.

Bernsteinsäureäther.

J. d'Arcet *) hat einen Aether der Bernsteinsäure entdeckt. Er wird erhalten, wenn man 10 Theile Bernsteinsäure, 20 Theile Alkohol, und 5 Theile concentrirter Salzsäure zusammen destillirt, während man das Ueberdestillirende mehrere Male in die Retorte zurückgiefst. In der Retorte bleibt dann eine ölartige, stark braungefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser der Bernsteinsäureäther ausgeschieden wird. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen, in eine Retorte, durch deren Tubus ein Thermometer eingesetzt ist, gebracht, und so lange erhitzt, bis der Siedepunkt nicht mehr steigt. Man setzt dann Bleioxyd zu, wechselt die Vorlage, und destillirt darüber den Aether ab. Er bildet nun eine farblose, klare Flüssigkeit, welche dem Benzoëäther nicht unähnlich riecht, und brennend, zugleich säuerlich schmeckt. Er fühlt sich ölartig an, hat ein spec. Gewicht von 1,036, und kocht bei +214°. Er besteht, nach d'Arcet's Verbrennungsversuchen, aus 1 Atom Aether und 1 Atom Bernsteinsäure $= C^8H^{14}O^4$.

Ein Atom Aether	$C^4H^{10}O$
Ein Atom Bernsteinsäure	$C^4H^4O^3$
	$C^8H^{14}O^4$.

Er wird, wie die entsprechenden Aetherarten, durch Kochen mit Kali zersetzt, und gibt dabei Alkohol aus. Das Gas dieses Aethers hat, nach dem Versuche, ein spec. Gewicht von 6,22 bei 0° und 0‴,760 Druck; woraus hervorgeht, dafs die einzelnen Bestandtheile sich darin zur Hälfte verdichtet haben. Chlor zersetzt ihn bei Mitwirkung des Lichts; dabei scheidet sich Bernsteinsäure in Kry-

*) Journ. für pract. Ch. III. 213.

stallen ab, die in einer klebrigen Masse eingehüllt sind, welche mit liquidem Ammoniak eine krystallinische Verbindung bildet.

Chlorkohlensäureäther.

Dumas *) hat eine Reihe höchst interessanter Versuche über die Wirkung des Alkohols auf verschiedene Körper mitgetheilt, die ihn zur Entdekkung neuer Verbindungen geführt haben.

Chlorkohlensäure-Aether (Ether oxichlorocarbonique). In einen Ballon, welcher 15 Liter Chlorkohlenoxydgas (Phosgengas) enthält, bringt man 30 Grammen wasserfreien Alkohols. Der Alkohol absorbirt das Gas unter Wärmeentwickelung. Man schwenkt ihn in dem Ballon umher, und öffnet ihn, damit die Luft die Stelle des absorbirten Gases wieder ausfülle. Nach einer Viertelstunde wird der Alkohol gesammelt und mit einem gleichen Volum Wassers vermischt. Hierbei theilt sich das Gemisch in zwei Flüssigkeiten, wovon die eine ölartig und schwer ist, und im Ansehen dem Oxaläther gleicht; die andere dagegen ist sauer und leichter. Wird die schwerere Flüssigkeit über Chlorcalcium und Bleiglätte rectificirt, so besitzt sie alle Eigenschaften eines wirklichen Aethers. Sie bildet ein farbloses Liquidum, welches nicht auf Lackmus reagirt. Sie riecht in der Entfernung angenehm, in der Nähe aber erstickend und zu Thränen reizend. Sie hat ein spec. Gew. von 1,133 bei +15°, und kocht bei +94° und 0m,773. Sie ist entzündlich, brennt mit grüner Flamme und einem Geruch nach Salzsäure. Durch warmes Wasser wird sie theilweise zersetzt, wobei sie sauer wird; von concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst. Erwärmt man diese Lösung gelinde, so entwickelt sich salzsaures Gas;

*) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 225.

bei stärkerer Erhitzung wird aber die Säure geschwärzt und ein brennbares Gas entwickelt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	34,2	6	33,6
Wasserstoff	5,0	10	4,6
Chlor	30,7	2	32,0
Sauerstoff	30,1	4	29,4.

Zieht man hiervon 1 Atom Aether $= C^4H^{10}O$ ab, so bleibt 1 Atom Oxalsäure $= C^2O^3$, und 1 Doppelatom Chlor übrig, welches Doppelatom Chlor ein Aequivalent für 1 Atom Sauerstoff ist, und betrachtet man diesen durch das Chlor ersetzt, so hat man eine Säure, die nach der Formel $C^2O^3\bar{Cl}$ zusammengesetzt ist, und welche der electronegative Bestandtheil der zusammengesetzten Aetherart ist. Dumas betrachtet aufserdem in Uebereinstimmung mit seiner Meinung, dafs nämlich der Aether das Hydrat von Aetherin oder Weinöl sei, die Zusammensetzung nach der Formel $C^2O^3Cl^2 + C^4H^8 + \dot{H}$. In Rücksicht auf die Zusammensetzung der Säure ist es übrigens klar, dafs sie auf mehrfache Weise betrachtet werden kann, wovon die einfachste vielleicht $= \ddot{C} + \dot{C}\bar{Cl}$, oder 1 Atom Kohlensäure und 1 Atom Chlorkohlenoxyd ist. Will man hiernach die Zusammensetzung des Aethers in einer verkürzten Formel vorstellen, und setzt $E = C^4H^{10}$, als Radikal des Aethers, so wird die Formel sehr einfach $= \dot{E}\ddot{C} + \dot{C}\bar{Cl}$, wobei man die Existenz eines Kohlensäureäthers, der sich mit Chlorkohlenoxyd verbindet, voraussetzt, eine Ansicht, welche Dumas dabei jedoch nicht ausgesprochen hat. Wir werden weiter unten Umstände kennen ler-

nen, welche derselben den Vorzug einzuräumen scheinen.

Das Gas dieses Aethers hat ein spec. Gewicht von 3,823. Addirt man die spec. Gewichte der einzelnen Bestandtheile, und dividirt die Summe durch 4, so erhält man 3,759; daraus folgt, daſs hier, wie bei den meisten entsprechenden Aetherarten, die Bestandtheile zu $\frac{1}{4}$ ihres Volums verdichtet sind.

Bei der Bildung dieses Aethers wirken gleiche Raumtheile der Gase von Chlorkohlenoxyd und Alkohol wechselseitig auf einander, woraus dann gleiche Raumtheile Salzsäuregas und des neuen Aethers hervorgehen, wie folgendes Schema zeigt:

Ein Atom Alkohol	$4C + 12H + 2O$
Zwei Atome Chlorkohlenoxyd	$2C + 2O + 4Cl$
	$6C + 12H + 4O + 4Cl.$

Ein Atom des neuen Aethers	$6C + 10H + 4O + 2Cl$
Zwei Atome Salzsäure	$2H + 2Cl$
	$6C + 12H + 4O + 4Cl.$

Urethan.

Urethan nennt Dumas einen Körper, welcher entsteht, wenn der Chlorkohlensäureäther mit concentrirtem flüssigen Ammoniak behandelt wird. Die Wirkung derselben auf einander ist äuſserst heftig. Ist das Ammoniak in zureichender Menge oder im Ueberschuſs vorhanden, so wird der Chlorkohlensäureäther ganz in der Flüssigkeit aufgelöst. Dabei bilden sich Salmiak und Urethan. Dunstet man die Flüssigkeit in luftleerem Raume bis zur Trockne ab, bringt den Rückstand in eine von aller Feuchtigkeit befreiten Retorte, und destillirt im Oelbade, so geht Urethan über, während der Salmiak zu-

rückbleibt, und zwar bei einer Temperatur, welche die des kochenden Wassers nicht viel zu übersteigen braucht. Das Urethan destillirt als Flüssigkeit über, erstarrt in der Vorlage aber zu einer wallrathähnlichen, blättrigen Masse. Wird die Auflösung desselben in Wasser durch salpetersaures Silber getrübt, so enthält das Urethan noch Salmiak, und mufs noch einmal rectificirt werden. Das Urethan ist farblos, unter 100° schmelzbar, und läfst sich, wenn es trocken ist, bei +108° unverändert überdestilliren; trifft es aber dabei mit Wasserdämpfen zusammen, so wird es, unter reichlicher Bildung von Ammoniak, zersetzt. Es löst sich sowohl in kaltem als warmem Wasser leicht auf, und die Lösung desselben in Alkohol reagirt nicht auf Silbersalze. Bei der freiwilligen Verdunstung der Auflösung krystallisirt es in so grofsen und regelmäfsigen Krystallen, dafs es in dieser Eigenschaft nicht leicht von einem andern Körper übertroffen wird. Die Analyse desselben ergab die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,5	3	40,8
Wasserstoff	7,9	7	7,7
Stickstoff	15,6	1	15,7
Sauerstoff	36,0	2	35,8.

Das spec. Gew. dieser Substanz in Gasform fand Dumas =3,14. Vorausgesetzt, dafs die Verdichtung der gasförmigen Bestandtheile darin zu $\frac{1}{4}$ erfolgt, so erhält man durch Rechnung =3,095.

Diese Substanz ist natürlicherweise nicht so einfach zusammengesetzt, wie das eben angeführte Resultat zu vermuthen Anlafs geben möchte. Im Allgemeinen gesagt, so hat man für die Berechnung der relativen Atome keinen eigentlich sicheren Stützpunkt.

In der vorhergehenden Verbindung wurde Chlor gefunden, von dem es möglich war, auszugehen, weil es nicht auf die Weise, wie die übrigen Elemente, zu einer gröfseren Anzahl von Atomen Verbindungen eingeht. Aber hier hat man keinen Ausgangspunkt, denn bei einer sehr kleinen Ungleichheit in dem analytischen Resultate und einem 3 bis 4 Mal gröfseren Atomgewichte bekommt man andere relative Verhältnisse, welche eben so gut zu der Analyse passen. Dumas hat versucht, die von ihm gefundenen Atomenzahlen auf folgende Weisen zusammen zu paaren: 1) Ein Atom zweifachkohlensaures Weinöl und 1 Atom zweifachkohlensaures Ammoniak ohne Wasser; 2) milchsaures Ammoniak ohne Wassergehalt; aber dieses ist eine Verrechnung, denn die Milchsäure enthält auf 6 Atome Kohlenstoff 5 Atome Sauerstoff, und also ist in der neuen Verbindung 1 Atom Sauerstoff zu wenig enthalten, auch fehlen dabei noch 2 Atome Wasserstoff; 3) eine Verbindung von Kohlensäureäther mit Harnstoff $=(C^4H^{10}O+CO^2)+(CO+N^2H^4)$. Bei dieser Zusammensetzung ist er stehen geblieben; er hält sie für die wahrscheinlichste, und hat auch danach den Namen dafür gebildet. Zieht man diese Formel zusammen $=\dot{E}\dot{C}+\dot{C}NH^2$, und vergleicht sie mit der des Chlorkohlensäureäthers, so ergibt sich, dafs beide eine bis jetzt für sich noch unbekannte Aetherart, nämlich Kohlensäureäther, enthalten, welche in dem Ersteren mit Chlorkohlenoxyd, und in dem Letzteren mit Harnstoff verbunden ist, dessen Bildung durch die Einwirkung von Ammoniak darauf beruht, dafs das Chlor des Chlorkohlenoxyds ein Doppelatom Ammoniak auf Kosten eines andern Doppelatoms Ammoniak in Ammonium verwandelt, welches letztere

Doppelatom Ammoniak, dadurch in NH^2 verwandelt, an die Stelle des Chlors in der neuen Verbindung tritt. Diese Ansicht über die Wirkung des Ammoniaks zur Erzeugung des neuen Körpers scheint für die Richtigkeit der Formeln $\dot{E}\ddot{C}+\ddot{C}Cl$ und $\dot{E}\ddot{C}+\ddot{C}NH^2$ zu sprechen, und man kann sagen, dafs in der ersten ein Doppelatom Chlor durch ein Doppelatom Amid ersetzt werde, um die letztere zu bilden. Auch ist es ebenfalls klar, dafs beide Oxaläther enthalten könnten, welcher in der ersten Substanz mit 1 Doppelatom Chlor, und in der letzten mit 1 Doppelatom Amid verbunden wäre.

Oxamid aus Oxaläther.

Im Zusammenhange mit diesen Versuchen hat Dumas auch den Oxaläther einer neuen Analyse unterworfen und ihn so zusammengesetzt gefunden, wie er gemeinschaftlich mit Boullay (Jahresb. 1829, p. 290.) bereits angegeben hatte, nämlich $=C^4H^{10}O+C^2O^3=\dot{E}\ddot{C}$. Einige Zeit vorher hatte Liebig*) die Veränderungen dieser Aetherart mit Ammoniak angegeben, die vor ihm nicht bekannt gewesen waren. Bekanntlich hatte schon Bauhof vor langer Zeit gefunden, dafs diese Aetherart mit liquidem kaustischen Ammoniak ein eigenthümliches Salz von damals ungekannter Natur hervorbringt. Dumas und Boullay hatten Ammoniakgas in Oxaläther geleitet und dabei ein Salz erhalten, welches sie nach ihrer Untersuchung für weinoxalsaures Ammoniak erklärten. Unbekannt mit Bauhof's Salze hatten sie davon nichts erwähnt, und es entstand daher der natürliche Irrthum, Dumas's und Boullay's Salz mit dem, was Bauhof erhalten hatte, für identisch zu halten. Lie-

*) Poggend. Ann. XXXI. 331 und 359.

big fand jedoch, dafs dem nicht so ist, sondern dafs Bauhof's Salz nichts anders ist als Oxamid, in welches der Oxaläther auf die Weise verwandelt wird, dafs 1 Doppelatom Ammoniak dabei 1 Doppelatom Wasserstoff, und die Oxalsäure von 1 Atom Oxaläther 1 Atom Sauerstoff verliert, welche zu 1 Atom Wasser zusammentreten; es bleibt dann $\ddot{C} + NH^2$ übrig, was die Formel des Oxamids ist. Der von der Oxalsäure getrennte Aether aber und das erzeugte Wasser, welche in Statu nascenti sich unter dem Einflusse eines Alkali's befinden, vereinigen sich, wie es unter solchen Umständen gewöhnlich zu geschehen pflegt, und bilden 1 Atom Alkohol $C^4H^{12}O^2 = \dot{E}\dot{H}$. Dabei zeigte Liebig, dafs das Oxamid, wenn es in Dampfform durch eine 2 Fufs lange glühende Röhre getrieben wird, eine nicht unbedeutende Menge Harnstoff, nebst kohlensaurem Ammoniak, Blausäure und Kohlenoxyd hervorbringt. Hierbei ist es wahrscheinlich, dafs diese Zersetzung in 2 von einander ganz unabhängigen Zersetzungen, wie solches sehr oft der Fall ist, besteht, nämlich in Kohlenoxydgas und Harnstoff $= \dot{C}NH^2$, weil das Oxamid, durch Verlust von 1 Atom Kohlenoxydgas, 1 Atom Harnstoff übrig läfst, und in kohlensaures Ammoniak und Blausäure. Dagegen fand Liebig, dafs wenn man Ammoniakgas, je vollständiger von Wasser befreit, desto besser, in trocknen Oxaläther leitet, dann nur sehr wenig Oxamid und der Hauptsache nach ätheroxalsaures

Aetheroxalsäure.

Ammoniak erhalten werden, und dafs das Letztere ohne eine Spur von Oxamid erzeugt werde, wenn wasserfreier Alkohol mit trocknem Ammoniakgas gesättigt, darin dann Oxaläther aufgelöst, und die Auflösung zur Krystallisation verdunstet wird. Die-

ses Salz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt leicht und kann unverändert überdestillirt werden. Die ätheroxalsauren Salze mit anderen Basen können sehr leicht erhalten werden, wenn man das Ammoniak durch eine andere Base ersetzt.

Oxamethan.

Auch Dumas *) hat seine Untersuchungen auf diesen Gegenstand ausgedehnt, wobei er zum Theil andere Resultate erhielt, wie Liebig. Er fand, wie Liebig, die Bildung des Oxamids aus liquidem Ammoniak und Oxaläther. Dagegen erhielt er aber bei der Behandlung des Oxaläthers mit trocknem Ammoniak nicht weinoxalsaures Ammoniak, sondern ein Salz, welches ihm unbekannt war, und welches Liebig entdeckt hatte. Die Substanz, welche Dumas erhielt, und welche ganz dieselbe ist, die er früher gemeinschaftlich mit Boullay analysirt hatte, besteht, nach Dumas's Ansicht, aus 2 Atomen Oxalsäure, 1 Atom Aetherin und 1 Atom Ammoniak, welche zusammengepaart betrachtet werden können $= C^4H^8\dddot{\bar{C}} + \bar{N}H^3\dddot{\bar{C}}$, d. h. ein wasserfreies Doppelsalz aus 1 Atom oxalsauren Aetherin und 1 Atom oxalsauren Ammoniak bestehend. Setzt man zu jedem dieser Salze 1 Atom Wasser, so entspricht das Ganze dem Liebig'schen Salze, welches aus 1 Atom oxalsauren Aether und 1 Atom oxalsauren Ammoniumoxyd besteht. Dumas nennt die neue Substanz Oxamethan, in der Meinung, dafs sie aus Oxalsäure, Ammoniak und Aetherin zusammengesetzt sei. Auch Mitscherlich **) hat diese Substanz analysirt, und dasselbe Resultat, wie Dumas, erhalten, was von um so viel gröfseren Werth

---

*) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 239.

**) Poggend. Annal. XXXIII. 333.

ist, da sich bei Dumas's Angaben ein Druckfehler in der zur Analyse angegebenen Menge findet, wie sich aus Mitscherlich's Resultate ergibt. Die Versuche beider ergeben:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	41,50	8	41,4
Wasserstoff	6,06	14	5,9
Stickstoff	11,81	2	11,9
Sauerstoff	40,63	6	40,8.

Mitscherlich bemerkt, dafs die Zusammensetzung dieser Verbindung sich zum ätheroxalsauren Ammoniak verhalte, wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak, und nennt sie daher Aetheroxamid. Dumas stimmt in so weit mit Mitscherlich überein, dafs er diese Verbindung vorzugsweise aus 1 Atom Oxamid und 1 Atom Oxaläther zusammengesetzt betrachtet, auf folgende Weise:

1 Atom Oxamid	$2C + 4H + 2N + 2O$
1 Atom Oxalsäure	$2C + 3O$
1 Atom Aether	$4C + 10H + 1O$
	$8C + 14H + 2N + 6O.$

Aber dabei mufs auch zugegeben werden, dafs die von Mitscherlich vorgeschlagene Benennung vorgezogen zu werden verdient. Die verkürzte Zusammensetzungsformel wird $\dot{E}\ddot{C} + \dot{C}NH^2$. Nach dieser Ansicht läfst sich die Bildung dieser Substanz leicht erklären; es verbindet sich nämlich das Oxamid in Statu nascenti mit dem Oxaläther, mit welchem es in Berührung sich befindet.

Aetheroxalsaures Kali.

Liebig hat keine Analyse des ätheroxalsauren Ammoniaks, welches er entdeckt hat, mitgetheilt; die Zusammensetzung desselben konnte daher nur theoretisch vorausgesetzt werden. Um so willkommner ist

ist es gewesen, von **Mitscherlich** *) eine Analyse des ätheroxalsauren Kali's zu erhalten. Er fand die Zusammensetzung nach der Formel $\dot{E}\dddot{C}+\dot{K}\dddot{C}$ ohne Krystallwasser, welche also mit der theoretischen Voraussetzung zusammenstimmt. Nach **Mitscherlich** **) wird dieses Salz erhalten, wenn Oxaläther in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und zu dieser Lösung gerade so viel Kalihydrat, welches im wasserfreien Alkohol aufgelöst ist, gesetzt wird, als erforderlich ist, um die Hälfte der Oxalsäure im Aether zu neutralisiren. Kommt mehr Kali hinzu, so verwandelt sich dieses mit dem Oxaläther in oxalsaures Kali und Alkohol. Das neu erzeugte Salz scheidet sich dann, weil es in Alkohol unlöslich ist, in krystallinischen Blättchen aus. Man sammelt diese auf einem Filter, wäscht sie mit wasserfreiem Alkohol ab, und löst sie hierauf in einem wasserhaltigen Alkohol auf, wobei möglicherweise beigemischtes oxalsaures Kali ungelöst zurückbleibt, worauf das Salz, obgleich schwierig, durch freiwillige Verdunstung krystallisirt erhalten wird. Es wird nicht zersetzt in einer Temperatur, welche nicht +100° übersteigt. Dieses Salz ist übrigens sehr wenig beständig. Der Zusatz irgend einer, selbst schwachen Base oder eines Salzes der Kalkerde, oder irgend eines Metalloxydes, z. B. des Kobaltoxyds, Bleioxyds, Kupferoxyds, veranlafst allmälig die Bildung eines oxalsauren Salzes und Abscheidung des Aethers in Gestalt von Alkohol. Die beste Art, die Salze dieser Säure mit anderen Basen zu erhalten, ist, dafs man das in wasserhaltigem Alkohol gelöste Kalisalz mit Schwefelsäure (oder

---

*) **Poggend.** Annal. XXXIII. 332.

**) Dessen Lehrb. der Chem. 2. Aufl. I. 644.

Kieselfluorwasserstoffsäure) fällt, und die frei gewordene Säure mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Kalk sättigt. Die Salze mit diesen Basen erhält man durch Verdunstung bis zum Syrup, woraus sie dann krystallisiren. Diese werden hierauf mit neutralen schwefelsauren Salzen zersetzt. Versucht man die freie Säure zu sättigen, z. B. mit Kupferoxyd, so erhält man blofs ein oxalsaures Salz. Man kann die Säure nicht durch Verdunstung concentriren, weder im Wasserbade, noch im luftleeren Raume, indem die Lösung dabei nur Oxalsäure krystallisirt zurückläfst.

Aethersalze. Im Jahresb. 1833, p. 300., habe ich Zeise's Analysen einer neuen Reihe von Platindoppelsalzen, welche den Namen Aethersalze erhielten, aufgeführt. Zeise fand, dafs diese merkwürdigen Verbindungen neben einem gewöhnlichen Platindoppelchlorür eine Verbindung von 1 Atom Platinchlorür mit 1 Atom Aetherin $= \text{Pt}\overline{\text{Cl}} + \text{C}^4\text{H}^8$ enthalten. Nachdem die Ansichten über die Zusammensetzung des Aethers mehr entwickelt worden, und man gefunden hat, dafs weder Aetherin noch Weinöl, sondern nur wirklicher Aether mit Säuren verbunden werden und mit Salzen in Verbindung treten kann, hat Liebig *) die Analysen von Zeise einer Revision unterworfen, und gezeigt, dafs die Aethersalze in dem Zustande, wie sie erhalten werden, bei der Zersetzung wirklich eine sauerstoffhaltige, ätherisch riechende, aber gröfstentheils aus Wasser bestehende Flüssigkeit liefern, woraus unbestreitbar hervorgeht, dafs Sauerstoff sich mit in ihrer Mischung finden müsse. Durch Zusammenrechnung der analytischen Resultate Zeise's, insbesondere der von Kohlen-

*) Poggend. Annal. XXXI. 329.

stoff und Wasserstoff, und durch Berechnung der Mittelzahlen von 5 Analysen, in welchen der Kohlenstoffgehalt, und von 6 Analysen, in welchen der Wasserstoffgehalt bestimmt wurde, zeigte sich bei diesen Analysen ein Verlust von etwa $2\frac{1}{2}$ Procent. Würde dieser Verlust in Sauerstoff bestehen, so wäre z. B. das Kaliumäthersalz auf folgende Weise zusammengesetzt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Platin	51,179	2	51,89
Chlor	18,363	4	18,62
Chlorkalium	20,059	1	19,62
Kohlenstoff	6,662	4	6,44
Wasserstoff	1,314	10	1,31
Sauerstoff	2,420	1	2,10.

Aus dieser Uebersicht folgt also deutlich, dafs die Salze 1 Atom Aether $= C^4H^{10}O = \dot{E}$ enthalten, und dafs folglich die Zusammensetzung derselben durch die abgekürzte Formel $(K\text{€l} + Pt\text{€l}) + (Pt\text{€l} + \dot{E})$ repräsentirt werden kann. Liebig's Absicht ist dabei gewesen, zu zeigen, dafs auch darin nicht die Verbindung C^4H^8 oder Weinöl, sondern das Oxyd von C^4H^{10}, Liebig's Aetheryl, einen Bestandtheil ausmache, womit er alle die Einwürfe gegen diese Ansicht über die Natur des Aethers hinwegzuräumen sucht, die zu Gunsten der Ansicht sprechen könnten, welche Dumas geltend zu machen sich bestrebt, dafs nämlich der Aether das Hydrat des Weinöls sei.

In dieser Beziehung hat Dumas *) noch eine Reihe höchst interessanter Untersuchungen mitge-

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 113.

theilt, wofür ihm die Wissenschaft stets sehr verbindlich bleiben wird; bevor ich aber die Resultate, zu welchen er gekommen ist, mittheile, werde ich mich bei seiner Einleitung zu der Abhandlung einen Augenblick aufhalten, weil sie persönlich mich betrifft. Nachdem Dumas seine schon früher bekannt gemachten Ansichten wiederholt hat, dafs nämlich das ölbildende Gas, analog mit Ammoniak, die Rolle einer Base spiele, dafs Alkohol und Aether die Hydrate dieser Base wären, dafs ferner diese Base mit Wasserstoffsäuren wasserfreie Salze bilden, und dafs endlich diese Base mit Sauerstoffsäuren Salze liefern könne, worin 1 Atom Wasser enthalten ist, fügt er weiter unten noch Folgendes hinzu, was ich mit seinen eigenen Worten anführen will: »Mr. Berzelius, après avoir repoussé, pendant longtems, toute interprétation de ce genre, s'est enfin laissé vaincre par l'evidence des faits, et il désigne aujourdhui, sous le nom de formules rationelles, de formules analogues à celle que nous avons proposées. Mais parmi les deux opinions qui s'était offert à notre esprit et que nous avions comparées dans notre memoire, il préfère, en la développant, celle que nous avons abandonnée et rejette celle que nous avons admise.« Das Angeführte, welches sich auf die Idee über die Zusammensetzung der organischen Atome bezieht, womit ich den Jahresbericht 1834, p. 185., über die Fortschritte in der Pflanzenchemie anfing, enthält ein Paar Unrichtigkeiten, welche anzumerken ich mich verpflichtet fühle, unter welchen ich jedoch nicht die Beschuldigung verstehe, als hätte ich seit langer Zeit alle Arten, die organischen Zusammensetzungen zu erklären, verworfen, in Betreff welcher ich kein Wort zu meiner Vertheidigung an-

zuführen für nöthig erachte *). Sie betreffen die Aeufserungen, 1) dafs Dumas und Boullay schon vor mir die rationellen Formeln, welche ich gegeben habe, eingeführt hätten, und 2) dafs ich vorzugsweise das annehme, was von ihnen verworfen sei. Als Alternative stellte ich zwei Ansichten auf, die eine (wenn E bedeutet $= C^4 H^8$) $E + \dot{H}$ **), die andere (wenn Ae bedeutet $= C^2 H^5$) $\dot{A}e$ ***). Die erste, zufolge welcher der Aether eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Wasser ist, wurde schon von Gay-Lussac aufgestellt, ehe noch Dumas's Namen irgendwo in den Wissenschaften erwähnt worden war, wie auch Dumas in allgemeinen Ausdrücken anerkennt. Und diese Ansicht habe ich bei der Erklärung der Zusammensetzung des Aethers in meinem Lehrbuche für die organische Chemie angenommen, welches noch früher gedruckt worden ist, als Dumas und Boullay ihre schöne Arbeit über die zusammengesetzten Aetherarten mit-

*) Dumas scheint die ernstliche Absicht zu haben, die Kurzsichtigkeit meiner Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Natur nachzuweisen, indem er an einem anderen Orte in seinem Traité de chimie appliqué aux arts, bei der Abhandlung über die organische Zusammensetzung, nachdem er Unrichtigkeiten in der Meinung gewisser Mineralogen, dafs nämlich die Mineralien andere als gewöhnliche chemische Verbindungen seien, nachzuweisen gesucht hat, äufsert: „Mr. Berzelius, qui eut si longtems à combattre ces opinions et qui en a si habilement triomphé en ce qui concerne les especes mineralogiques, s'est lui-même laissé préoccuper à l'égard de la chimie organique, ce me semble, précisement par le système d'idées qu'il avoit dejà renversé dans ce cas particulier." Ich enthalte mich aller weiteren Bemerkungen in Betreff dieser Aeufserung.

**) A. a. O. p. 192.

***) Ebendas. p. 196.

getheilt hatten. In Betreff der zweiten Formel, welche voraussetzt, dafs der Aether das Oxyd eines Radikals ist, dessen Atom aus 2 Atomen Kohlenstoff und 5 Atomen Wasserstoff besteht, von dem im Aether 2 Atome mit 1 Atom Sauerstoff verbunden sind, und welches Radikal mit Salzbildern Aetherarten bildet, die aus 1 Atom dieses Radikals und 1 Atom des Salzbilders bestehen, und mit Sauerstoffsäuren solche Aetherarten, die aus 1 Atom des Oxydes dieses Radikals und 1 Atom Säure bestehen, und zwar beide Aetherarten ohne Wasser; in Betreff dieser, sage ich, findet man in Dumas's und Boullay's Abhandlung über die Aetherarten und über die Theorie, welche sie sich von C^4H^8 als einer Salzbasis bildeten, durchaus nichts, was auf jene Vorstellung über die Constitution des Aethers gerechter Weise hindeuten könnte. Jeder kann sich davon leicht überzeugen, wenn er Dumas's und Boullay's gemeinschaftliche Abhandlung *) auf's Neue durchlesen will. Es ist wahr, dafs ich die Meinung, welche sie angenommen haben, weniger wahrscheinlich halte, aber zufolge dem eben Angeführten ist es auch wahr, dafs die Ansicht, welche ich am angeführten Orte aufgestellt habe, von ihnen weder genau untersucht, noch verworfen ist, weil sie sich nicht darüber äufsern, und wahrscheinlich auch keine solche Idee davon gehabt haben.

Formochlorid.

Zuvörderst hat Dumas die Flüssigkeit analysirt, welche Liebig (Jahresb. 1833, p. 298.) und Soubeiran, jeder aber für sich, vorher untersucht hatten, und welche Liebig aus 2 Atomen Kohlen-

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXVI. 15. Oder: Poggend. Annal. XII. 430.

stoff und 5 Atomen Chlor zusammengesetzt fand. Dumas fand dieselbe so zusammengesetzt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	10,08	2	10,24
Wasserstoff	0,84	2	0,83
Chlor	89,08	6	88,93.

Hiernach ist dafür die Formel $=C^2 H^2 Cl^3$. Das spec. Gewicht des Gases dieser Substanz ist $=4,199$. Werden die spec. Gewichte der Bestandtheile zusammengerechnet und durch 2 dividirt, so erhält man 4,113, sie sind darin also zur Hälfte verdichtet. Dumas fand, dafs diese Verbindung von kaustischen concentrirten Alkalien in ein ameisensaures Alkali und in ein Chlorür des Alkali-Metalls zersetzt wird, und da die Ameisensäure nach der Formel $C^2 H^2 O^3$ zusammengesetzt ist, so ist es klar, dafs diese Substanz sich zur Ameisensäure verhält, wie der flüssige Chlorphosphor zur phosphorigen Säure. Hiernach hätte ihr der Name Chlorûre formique zukommen sollen; da er aber fand, dafs sie nicht saure Reaction besitzt, und dieser Umstand Dulongs geistreiche Idee über die wasserhaltigen Säuren wieder ins Gedächtnifs zurückrief, so nannte er sie *Chloroform*. Inzwischen kann nicht wohl eingesehen werden, was der Name mit den Prämissen für Gemeinschaft haben kann. Für uns würde sich sehr gut der Name *Formochlorid* eignen.

Formobromid. Das *Bromoform* ist das entsprechende Bromûre formique oder *Formobromid*. Es ist von Löwig (Jahresb. 1834, p. 340.) entdeckt worden, und, mit Hinzufügung eines von diesem übersehenen Wasserstoffgehalts, hat Dumas dasselbe Resultat, wie Löwig, erhalten, nämlich 5,44 Kohlenstoff, 0,47 Wasserstoff und 94,09 Brom $=C^2 H^2 Br^3$.

Diese Substanz wird durch Behandlung des Bromkalks mit schwachem Alkohol oder Essiggeist erhalten.

Formojodid.

Formojodid, Jodûre formique, Jodoform. Diese Verbindung wurde von Serullas entdeckt, welcher sie erhielt, als er eine Lösung von Jod in Alkohol mit einer Lösung von Natron in Alkohol vermischte. Sie ist ebenfalls für einen Jodkohlenstoff angesehen worden. Er fand darin 3,12 Kohlenstoff, 0,26 Wasserstoff und 96,62 Jod $= C^2 H^2 I^3$. Auch hat Mitscherlich *) diese Verbindung, deren geringer Wasserstoffgehalt zweideutig erschien, analysirt, aber er hat dasselbe Resultat erhalten. Mitscherlich, welcher, wie ich weiter unten zeigen werde, besondere Rücksicht auf das nimmt, was während einer Verbindung ausgeschieden wird, und eine beinahe überwiegende Rücksicht auf das, was zurückbleibt, nennt diesen Körper *Jodätherid,* aus dem Grunde, weil von 1 Volum ölbildenden Gases und 4 Volumen Jodgases das Jodätherid in der Art gebildet werde, daſs dabei 1 Volum Jodgas und 1 Volum Wasserstoffgas als Jodwasserstoffsäure ausgeschieden würden.

Sowohl das Formobromid, als auch das Formojodid, werden durch Kochen mit kaustischem Kali in ameisensaures Kali und Brom- oder Jodkalium, obwohl langsam, verwandelt.

Chloral.

Das *Chloral,* welches zuerst von Liebig (Jahresbericht 1833, p. 294.) entdeckt und von diesem Chemiker nach der Formel $9C + 12Cl + 4O$ zusammengesetzt gefunden wurde, ist auch von Dumas untersucht worden, welcher dabei einige Vorschriften zur leichteren Bereitung und vollständi-

*) Poggend. Annal. XXXIII. 334.

geren Reinigung desselben gegeben hat. Zu dem, was Liebig darüber angegeben hat, mag noch hinzugefügt werden, daſs das spec. Gew. des Chlorals in Gasform =5,13 bei 0° C und 0‴,76 Druck ist. Die über die Zusammensetzung desselben angestellten Analysen gaben folgendes Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	16,61	4	16,6
Wasserstoff	0,79	2	0,7
Chlor	71,60	6	71,9
Sauerstoff	11,00	2	10,8.

$C^4 H^2 Cl^6 O^2$ ist also dafür die empyrische Formel. Summirt man die spec. Gewichte der einzelnen Bestandtheile, und dividirt das Resultat mit 4, so erhält man 5,061. — Die Bestandtheile sind also in dem gasförmigen Chloral zu $\frac{1}{4}$ verdichtet. Versucht man eine rationelle Formel für diese Verbindung aufzustellen, so erhält man $C^2 H^2 Cl^3 + 2CO$, oder 1 Atom Formochlorid und 2 Atome Kohlenoxyd, oder eines Körpers, welcher aus 2 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff besteht. Setzt man hierzu 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff, daſs sich also 1 Atom Wasser mit diesem Körper vereinigen könnte, so haben wir $C^2 H^2 O^3$, d. h. Ameisensäure. Hieraus wird sogleich die Reaction der Alkalien auf Chloral, welche Liebig beobachtet hat, begreiflich, daſs nämlich Formochlorid und ein ameisensaures Salz dabei entstehen. Dumas hat gezeigt, daſs die Gewichtsmengen, welche Liebig von dem Formochlorid und dem ameisensauren Salze erhielt, sehr gut mit seiner Analyse übereinstimmen.

Das in Verbindung mit Wasser krystallisirte Chloral fand Dumas aus 1 Atome Chloral und 2 Atomen Wasser zusammengesetzt. Auch bestimmte

er das spec. Gew. dieses Hydrats in Gasform, und erhielt =2,76; es besteht also aus ½ Volum Chloral und ½ Volum Wassergas ohne Verdichtung.

Auch ist von Dumas der unlösliche Körper, in welchen das Chloral durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure verwandelt wird, untersucht worden. Liebig hielt ihn für isomerisch mit dem Chloralhydrat. Er verhält sich damit auch analog, wenn er destillirt wird. Ohne zu schmelzen verflüchtigt er sich zwischen +150° und 200°, und das, was sich verdichtet, wird flüssig und krystallisirt, wie Chloralhydrat. Das analytische Resultat ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	17,75	12	17,62
Wasserstoff	1,10	8	0,96
Chlor	67,74	16	67,98
Sauerstoff	13,41	7	13,44.

Für Chlorhydrat würde hiernach immer 1 Proc. Chlor und ½ Proc. Kohlenstoff zu viel erhalten worden sein. Dumas hat nicht versucht, irgend eine rationelle Formel dafür aufzustellen; er fügt blofs hinzu, dafs diese Substanz 3 Atomen Chlorals entspreche, worin 2 Atome Chlor durch 1 Atom Wasser ersetzt worden seien.

Dumas hat ferner eine Theorie für die Bildung des Chlorals aus Alkohol zu geben versucht. Im ersten Akte der Einwirkung wird 1 Atom Alkohol durch 4 Atome Chlor zersetzt. Diese 4 Atome Chlor verwandeln sich dabei mit 4 Atomen Wasserstoff des Alkohols in 4 Atome Chlorwasserstoffsäure. Dabei hinterbleibt der Alkohol mit 4 Atomen Wasserstoff weniger $= C^4 H^8 O^2$, welches die Formel für Essigäther ist. Bei der ferneren Einwirkung des Chlors wird der Essigäther zersetzt,

und 12 Atome des ersteren wirken auf 1 Atom des letzteren. 6 Atome Chlor nehmen 6 Atome Wasserstoff auf und gehen als Salzsäure fort; das vom Essigäther übrig bleibende $= C^4 H^2 O^2$ vereinigt sich mit 6 Atomen Chlor, und bildet damit das Chloral. Es bedarf keiner Frage, dafs diese Erklärungsart ein richtiges Schlufsresultat vorstellt. Allein sie ist darum nicht richtig, wenigstens gibt sie keinen Grund zu einer Beurtheilung, was der sogenannte schwere Salzäther ist, welchen Wasser aus einem, bis zu einem gewissen Grade mit Chlor gesättigten Alkohol ausfällt.

Chloräther.

Dumas hat auch den sogenannten Chloräther oder die ätherähnliche Flüssigkeit, welche durch Vereinigung des Chlors mit ölbildendem Gase entsteht, näher untersucht, und dabei folgendes Resultat erhalten:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	24,80	1	24,65
Wasserstoff	4,13	2	4,03
Chlor	71,07	1	71,32.

Er entspricht also der Formel $CH^2 + Cl$, nach welcher man ihn lange betrachtete, bis Morin und Liebig darüber zu anderen Resultaten gelangten. Dumas schliefst seine Abhandlung mit verschiedenen theoretischen Speculationen über die Zersetzung organischer Substanzen durch den Einflufs der Reagentien, in Betreff welcher ich auf seine Abhandlung selbst verweisen mufs.

Mercaptan.

Liebig *) hat eine Bereitungsmethode des Mercaptans (Jahresb. 1835, p. 331.) angegeben. Eine Kalilauge von 1,28 bis 1,30 spec. Gew. wird

---

*) Annal. der Pharm. XI. 14.

mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit einem gleichen Volum einer Auflösung von weinschwefelsaurem Kalk von gleichem spec. Gew. vermischt und im Wasserbade destillirt, wobei man die Destillationsproducte stark abkühlt. Das Destillat wird über Quecksilbermercaptid rectificirt, und hierauf durch Chlorcalcium von Wasser befreit. Es ist nun rein, und hat bei +21° ein spec. Gew. =0,835. Zeise gibt den Kochpunkt desselben bei +62° bis 63° an. Liebig fand ihn bei 36°,2 bei 27″ 7‴ 8 Barom. Höhe, welcher bis zu Ende sich gleich blieb. Liebig vermuthet, daſs Zeise's Angabe in einer durch Verschreibung entstandenen Umsetzung der Zahlen beruhe. Zur mehreren Sicherheit analysirte er auch das Mercaptan und erhielt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,26	4	39,050
Wasserstoff	9,63	12	9,563
Schwefel	51,11	2	51,386.

Dieſs ist also vollkommen dieselbe Zusammensetzung des Mercaptans, welche Zeise fand. Als Liebig davon einen Tropfen auf das eine Ende eines Glasrohres brachte, und dieses in der Luft schwenkte, bemerkte er die Bildung einer blätterigen, butterartigen Masse, welche er für verdichtetes Mercaptan, das sich durch eigene Verdunstung so stark abgekühlt hatte, hielt. Es schmolz schnell und verdunstete. Da Zeise fand, daſs das Mercaptan noch nicht bei —21° erstarrt, so könnte es möglicherweise Eis gewesen sein, welches sich aus der Luft absetzte, als das Glas durch die Verdunstung des Mercaptans unter dem Gefrierpunkte abgekühlt wurde. Gleichwie man Eis erhält, wenn man Aether auf ein wenig Baumwolle tropft und diese dann heftig schwenkt. Liebig fand, daſs das

Quecksilbermercaptid in 12 bis 15 Theilen kochenden 80procentigen Alkohols auflöslich ist, und dafs dasselbe beim Erkalten in weichen, durchscheinenden, glänzenden Blättchen wieder auskrystallisirt, welche getrocknet den Glanz des polirten Silbers besitzen, und bei +85° zu einer klaren, kaum merklich gelblichen Masse schmelzen. Liebig hält es für die beste Methode, das Salz rein darzustellen, das unreine mit kochendem Alkohol zu krystallisiren. Leitet man die Dämpfe des Mercaptans über erhitztes, aber nicht glühendes Kupferoxyd, so werden Wasser und Kupfermercaptid gebildet, das letztere in Gestalt einer weifsen Salzmasse. Nach Liebig ist die rationelle Formel für die Mercaptüre, wenn M 1 Atom Metall bedeutet, $= C^4H^{10}S + MS$, d. h. eine Verbindung von 1 Atom Schwefelmetall mit 1 Atom Schwefelätheryl.

Xanthogenkalium.

Zeise *) hat eine Analyse des Xanthogenkaliums mitgetheilt, deren Resultat das folgende ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kalium	24,2867	1	24,3062
Schwefel	39,5760	4	39,9217
Kohlenstoff	22,5650	6	22,7537
Wasserstoff	3,1153	10	3,0957
Sauerstoff	10,4570	2	9,9226.

Dies gibt die Formel $\dot{K} + 2\overset{\prime\prime}{C} + \dot{E}$; aber wie sie mit einander verbunden betrachtet werden sollen, steht in weitem Felde.

Producte der trocknen Destillation. Holzgeist.

Dumas und Peligot **) haben eine Untersuchung des Holzgeistes unternommen, welche, im Fall sich die dadurch erhaltenen Resultate bestäti-

*) Poggend. Annal. XXXII. 305.

**) L'Institut 1834, No. 78, 79 und 80.

gen sollten, was jedoch von Arbeiten so ausgezeichneter Chemiker vermuthet werden mufs, gewifs nächst Liebig's und Wöhler's Untersuchung über das Bittermandelöl die schönste Arbeit in der Pflanzenchemie ist.

Nach diesen Chemikern wird der Holzgeist durch Umdestillirung des rohen Holzessigs gewonnen, indem man von jedem Hectoliter desselben die zuerst übergehenden 10 Liter besonders auffängt, und diese einer neuen Rectification unterwirft, etwa so, als wenn man Branntwein entwässern will; zuletzt rectificirt man ihn über ungelöschten Kalk. Der rohe Holzgeist, welchen man aus Fabriken erhält, enthält ein flüchtiges Oel, essigsaures Ammoniak und eine an der Luft sich braun färbende Substanz.

Der Holzgeist ist rein, wenn er sich an der Luft nicht mehr bräunt, sich mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischt, auf Lackmus keine Reaction hervorbringt, und das salpetersaure Quecksilberoxydul nicht schwarz fällt. Er kann wohl noch Wasser enthalten, wovon er aber durch Umdestillirung über Kalk befreit werden kann.

Bei dieser Bereitungsmethode des Holzgeistes mufs jeder, welcher der Geschichte dieses Körpers seit seiner Entdeckung gefolgt ist, einigen Verdacht schöpfen, ob derselbe nicht noch mit zwei einander sehr ähnlichen, aber doch verschiedenen Körpern verwechselt sei. Einige, welche den Holzgeist beschrieben haben, geben an, dafs er sich nicht völlig im Wasser auflöst, Andere, dafs er sich damit in allen Verhältnissen mischt. Diese Verschiedenheiten klärte Reichenbach (Jahresb. 1835, p. 360.) durch die Entdeckung des Mesits auf, welcher den französischen Chemikern unbekannt geblieben zu sein scheint. Mesit mischt sich nicht in allen Ver-

hältnissen mit Wasser, was aber mit dem Holzgeiste, gleichwie mit Alkohol, geschieht. Eine Auflösung des Mesits im Holzgeist, worin der Holzgeist 2 bis 3 Mal so viel am Gewichte beträgt, wie der Mesit, wird nicht bei der Verdünnung getrübt, aber durch Auflösen von Chlorcalcium bis zur Sättigung wird der Mesit vom Holzgeist getrennt, und man erhält eine dicke Lösung von Chlorcalcium in Holzgeist, worauf eine leichtere schwimmt, die auch Chlorcalcium enthält, einen angenehmen, flüchtigen ätherartigen Geruch besitzt und Mesit ist. Man findet in den Angaben der französischen Chemiker kein Wort darüber, und es ist unmöglich, dafs, wenn sie dessen Dasein gekannt hätten, sie nicht gezeigt haben sollten, wie er davon zu trennen sei, was durch Destillation über ungelöschten Kalk nicht wohl möglich sein dürfte. Von dem Holzgeist, welcher jetzt aus der Holzessigfabrik der Herren Pasch und Cantzler, die Kanne *) zu etwa 20 gGr. verkauft wird, und dessen ich mich zu Spirituslampen im Laboratorio, anstatt Kornspiritus, bediene, wollte ich eine Portion reinen Holzgeist, als Präparat, bereiten, und wurde nicht wenig überrascht, als ich fand, dafs er, nachdem er das von Liebig für den Holzgeist angegebene specifische Gewicht nahe genug erhalten hatte, durch Chlorcalcium, welches ich bis zur Sättigung darin auflöste, sich in zwei Schichten vertheilte, wovon die obere, welche ungefähr $\frac{1}{3}$ des Ganzen betrug, ganz und gar einer Probe von Mesit gleich kam, welche Reichenbach mir zu senden die Güte gehabt hat. Auch mufs ich hinzufügen, dafs ich vor langer Zeit von Hermann in Schönebeck Holzgeist

*) Die schwed. Kanne = $2\frac{1}{4}$ Berl. Quart.

erhalten habe, welcher mit Chlorcalcium kein Mesit abscheidet. Wenn folglich der Mesit nicht immer gebildet wird, so könnte es sein, dafs Dumas und Peligot einen mesitfreien Holzgeist gehabt haben, was aber im entgegengesetzten Falle nicht möglich ist, und über ihre schönen Resultate gewisse Unsicherheiten herausstellen würde, in sofern, als man nicht weifs, ob es Holzgeist oder Mesit gewesen ist, womit sie die beschriebenen Aetherarten hervorgebracht haben.

Der Holzgeist, führen sie an, ist ein Alkohol, d. i. ein dem Alkohol ähnlicher Körper, welcher aus 1 Atom Kohlenwasserstoff und 2 Atomen Wasser besteht, und dessen Kohlenwasserstoff aus 2 Atomen Kohlenstoff und 4 Atomen Wasserstoff besteht. Sie betrachten diesen Kohlenwasserstoff als eine von den vielen isomerischen (eigentlich polymerischen) Modificationen, welche mit dem ölbildenden Gase gleiche Zusammensetzung haben. Dieser Körper, dessen factisches Vorhandensein, wie wir weiter unten sehen werden, nicht dargethan ist, hat doch einen Namen erhalten, nämlich *Methylen* (Méthylène), hergeleitet von Methy, eine spirituöse Flüssigkeit, und hyle, Holz; eine Wortverbindung, welche misbilligt werden mufs, sie mag von dem Deutschen Meth (Mjöd), oder dem Griechischen *μεϑυ*, Wein, gebildet sein, abgesehen davon, dafs der Name vielmehr Methyl hätte sein, und *ὑλη*, in seiner richtigen Bedeutung Materia, Stoff, genommen werden sollen, da es das Radikal des Weins, aber nicht Wein von Brennholz, als welches der Holzgeist betrachtet werden mufs, bedeutet. Bevor ich jedoch fortfahre, mufs ich in Beziehung auf das von Dumas und Peligot angewandte Nomenclaturprincip, welches sich weder für die schwedische Spra-

Methylen.

Sprache, noch, wie es mir scheint, für die am meisten ungezwungene Erklärung der Erscheinungen eignet, die Nomenclatur anführen, welche ich anzuwenden gebildet habe. In Bezugnahme des wahrscheinlichen Umstandes, dafs noch mehrere, dem Alkohol und Holzgeist analoge Körper entdeckt werden könnten, möge Alkohol die Art derselben bedeuten. Weinalkohol und Holzalkohol bedeuten dann die beiden nun bekannten Arten. Weinspiritus und Holzspiritus bezeichnen die Gemische derselben mit Wasser. Es ist klar, dafs, wo der Name der Art nicht hinzugefügt wird, immer Weinalkohol oder Weinspiritus verstanden wird. Auf dieselbe Weise können wir das Wort Aether für die Arten desselben gebrauchen, also Weinäther und Holzäther für die bekannten Arten. Statt Salpeteräther und Essigäther müssen wir zu einer correcteren Bezeichnung übergehen, und sagen z. B. salpetersaurer Holzäther, salpetrigsaurer Weinäther, essigsaurer Holzäther, ameisensaurer Weinäther. Wir können auch, obgleich es mit der Theorie streitet, sagen: Chlorwasserstoff-Weinäther, Chlorwasserstoff-Holzäther, wiewohl ich vorziehe, Weinäther-Chlorür, Weinäther-Jodür zu sagen. Ich setze voraus, dafs eine noch wissenschaftlichere Nomenclatur künftig unentbehrlich wird. Man mag dann den Aether-Radikalen Namen geben; man kann das ältere C^4H^{10}, Aethyl, das neuere C^2H^6, Methyl nennen, und die Aetherarten z. B. oxalsaures Aethyloxyd, essigsaures Methyloxyd, Aethylbromür, Methyljodür u. s. w. Ich halte es angemessen, bei Darstellungen einer Reihe von neuen Sachen die Auffassung durch Benennungen zu erleichtern, welche auf das bereits Bekannte hinweisen, so dafs nicht die Sache und die Worte zugleich neu sind.

Erhält die Reihe neuer Sachen einmal ihre völlige Bestätigung, so kann man, wenn sie bekannt und bestätigt worden sind, die Nomenclatur strenger regelrecht ausführen.

Holzalkohol.

Holzalkohol, Bihydrate de methylène. Dieser bildet eine dünnflüssige, farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem, anfangs aromatischem, alkoholartigem und dem Essigäther nicht unähnlichem Geruch. Er brennt mit einer Flamme, wie der Alkohol, kocht bei 66°,5 und 0‴,761 Druck; sein spec. Gew. =0,798 bei +20°. Das spec. Gew. seines Gases =1,120. Er ist schwer zu destilliren, indem er beständig stöfst, auch im Wasserbade, so dafs ein Theil dabei in die Vorlage übergeworfen wird, man mag ihn für sich oder mit Kalk destilliren; diesem Uebelstande kann abgeholfen werden, wenn man etwas Quecksilber mit in die Retorte schüttet, worauf die Destillation gleichmäfsig von Statten geht. Er besteht aus 37,97 Kohlenstoff, 12,40 Wasserstoff und 49,63 Sauerstoff, was jedoch das berechnete Resultat aus der Formel $2C+8H+2O$ ist. Die Resultate der Versuche sind noch nicht angegeben. Ein Volumen desselben enthält folglich, wenn wir nach dem spec. Gewichte desselben in Gasform urtheilen, 2 Volumen Wasserstoff, $\frac{1}{2}$ Volumen Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoff. Die theoretische Zusammensetzung ist $=C^2H^4+2\dot{H}$ *).

---

*) Vergleicht man dieses Resultat mit dem, welches Liebig (Jahresb. 1834, p. 327.) mitgetheilt hat, so findet man eine grofse Verschiedenheit. Liebig's Holzspiritus kocht bei +60°, hat bei +18° ein spec. Gew. =0,804, und enthält 54,75 Kohlenstoff, 10,75 Wasserstoff und 34,50 Sauerstoff $=C^2H^5O$. Diese Ungleichheiten können natürlicherweise einer Beimischung von Mesit zugeschrieben werden, unmöglich aber kann entschieden werden, wessen Holzalkohol den Mesit

Gehen wir von der Ansicht aus, nach welcher der Aether das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals ist, so ist der Holzalkohol entweder ein eigenthümliches Oxyd $= C^2 H^8 + 2 O$, oder $= (C^2 H^6 O) + \dot{H}$, mithin das Hydrat eines Aethers, welcher die procentige Zusammensetzung des gewöhnlichen Alkohols, aber nur ein halb so grofses Atomgewicht hat. Betrachten wir den Holzalkohol aus einem anderen Gesichtspunkte, von dem aber in der Abhandlung der französischen Chemiker keine Erwähnung gemacht worden ist, so entspricht er dem gewöhnlichen Alkohol $= C^4 H^8 + 2 \dot{H}$, woraus die Hälfte des Kohlenwasserstoffs weggenommen ist, und es ist klar, dafs in beiden Alkoholarten ein gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoff mit 2 Atomen Wasser verbunden ist, welcher Kohlenwasserstoff in dem Weinalkohol ein doppelt so grofses Atomgewicht hat, wie in dem Holzalkohol.

Der Holzalkohol wird in Berührung mit Luft durch fein zertheiltes Platin, unter überhaupt gleichen Umständen, wie der Weinalkohol, oxydirt; während aber der Weinalkohol dabei Essigsäure erzeugt, bildet der Holzalkohol Ameisensäure. Ein Blick auf die Formel des Holzalkohols lehrt, dafs dabei 4 Atome Sauerstoff absorbirt, und 1 Atom wasserhaltige Ameisensäure und 2 Atome Wasser gebildet werden. Auch der Holzalkohol macht das Platin glühend. Chlor wirkt langsam auf den Holzalkohol; dabei entstehen 2 Flüssigkeiten von un-

---

enthält, obgleich der niedrigere Siedepunkt von Liebig's Holzalkohol einen Gehalt von Mesit, welcher bei $+75^0$ kocht, vermuthen läfst. Wir können von Liebig's bekanntem Eifer für das Wahre mit Zuversicht hoffen, dafs er diesen Gegenstand berichtigen werde.

gleicher Flüchtigkeit. Die weniger flüchtige gibt mit Ammoniak eine krystallisirbare Verbindung. Durch Destillation mit Chlorkalk und Wasser verwandelt sich der Holzgeist mit grofser Leichtigkeit in Formochlorid. Säuren bilden damit Aetherarten, kaustische Alkalien lösen sich darin auf, und die Lösungen färben sich allmälig. Mit Baryt geht derselbe eine eigenthümliche Verbindung ein, wobei er sich erhitzt und viel von der Baryterde auflöst; wird diese Lösung im Wasserbade destillirt, so besitzt das Uebergegangene weder den Geruch noch die Zusammensetzung des Holzalkohols. Mit Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat bringt derselbe eine dem Zeise'schen Xanthogenkalium analoge Verbindung hervor. Mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd erhält man knallsaures Silberoxyd, obwohl weniger als mit gewöhnlichem Alkohol. Er löst Harze, und wird sicherlich in den Künsten zur Bereitung von Firnissen, anstatt des theureren Weinalkohols, Anwendung finden können. Dabei löst er gewisse Salze, andere dagegen nicht, so werden z. B. die schwefelsauren Salze dadurch aus ihrer Lösung im Wasser gefällt. Für Harze, Fette und Oele hat derselbe ein schwächeres Auflösungsvermögen wie Weinalkohol, für Salze dagegen steht er in der Mitte zwischen diesem und dem Wasser. Seine Anwendung als Lösungsmittel kann auch bei Analysen, besonders organischer Substanzen, von Wichtigkeit werden.

Holzäther.

Holzäther, Hydrate de methylène. Wird der Holzalkohol mit Schwefelsäure behandelt, so werden seine Bestandtheile in eine Aetherart und Wasser umgesetzt; aber dieses geschieht schwieriger als mit Weinalkohol, und man mufs dazu auf 1 Theil Holzalkohol 4 Theile concentrirter Schwefelsäure

anwenden. Das Gemisch wird dabei dunkler gefärbt und zuletzt schwarz, hat aber nicht dieselbe Neigung überzusteigen, wie solches beim Weinalkohol statt findet. Dabei entsteht ein Aether, welcher die Form eines beständigen Gases annimmt und als Gas über Quecksilber aufgefangen werden kann. Neben diesem Aether erhält man auch noch Kohlensäuregas und schwefligsaures Gas, jedoch nicht als wesentliche Nebenproducte der Operation, wovon derselbe durch Stückchen von Aetzkali befreit werden kann. Dieses Gas ist nicht sauer, hat einen ätherartigen Geruch, und brennt mit einer Flamme, wie Alkohol. Es verdichtet sich nicht bei -16^0; Wasser löst davon bei $+18^0$ sein 37faches Volum auf, und erhält dabei einen Aethergeruch und brennenden Geschmack. Von Weinalkohol, und so auch von Holzalkohol, wird es in noch gröfserer Menge aufgenommen. Auch Schwefelsäure nimmt viel davon auf, läfst es aber beim Verdünnen wieder fahren. In dem citirten Auszuge der Abhandlung findet man nicht angeführt, ob dieser Aether analysirt, und das spec. Gew. des Gases durch Versuche bestimmt worden sei. Dafs es ein gleiches spec. Gew. mit Alkoholgas besitze, wird als ein theoretisches Resultat angeführt, wie auch dafs es ein merkwürdiges Beispiel von Isomerie sei, in sofern es die Zusammensetzung des Weinalkohols habe, nämlich C^2H^6O, was jedoch, zufolge des gewöhnlichen Atomgewichts des Alkohols $= C^4H^{12}O^2$ oder $C^4H^8 + 2\dot{H}$, nur die Hälfte davon ist. Nach der in der Abhandlung angeführten Theorie ist dieser Aether Methylenhydrat $= C^2H^4 + \dot{H}$. Nach der Theorie der französischen Chemiker ist derselbe also nicht isomerisch mit Alkohol,

eben so wenig, wie Milchsäure und Stärke (p. 295.); sie sind nicht einmal polymerische Modificationen von einer gleichen Zusammensetzungsformel, denn der Holzäther enthält 1 Atom Wasser, und der Weinalkohol 2 Atome. Sie gehören also zu den metamerischen Modificationen derselben relativen Atomenzahlen. Wirft man diese ungleichen Verhältnisse in Eins zusammen, wie Dumas und Peligot es gethan haben, so hört die Isomerie auf ihre eigenthümliche Bedeutung zu haben. Richtig ausgedrückt mufs es heifsen, *sie haben gleiche procentige Zusammensetzung*.

Schwefelsaurer Holzäther.

Schwefelsaurer Holzäther. Sulfate de methylène. Bekanntlich ist durch die über das Weinöl, besonders von Serullas, angestellten Versuche gefunden worden, dafs es eine Verbindung des Weinöls mit Schwefelsäure gibt, welche Serullas Sulfate neutre de carbure d'hydrogène nannte, welche aber nicht schwefelsaurer Aether genannt werden kann, weil es 1 Atom Wasser zu wenig enthält. Serullas's Angaben sind auch von Liebig (Jahresb. 1832, p. 305.) bestätigt worden. Dessen ungeachtet erklären Dumas und Peligot, dafs diese Substanz nichts anders sei, als ein Gemisch von Weinöl und einer Verbindung, die eine hinreichende Menge Wasser enthalte, um aus Schwefelsäure und Aether zusammengesetzt betrachtet werden zu können. Hierbei haben sie jedoch vergessen, dafs, wenn anders das Resultat der Analysen nicht ganz und gar unrichtig angegeben worden ist, ihrer Ansicht zufolge ein grofser Ueberschufs von Schwefelsäure vorhanden ist. Aber mit dem Verhältnisse der Schwefelsäure zum Weinäther, es mag dieses Verhältnifs sein, wie es wolle, kann die Analogie darin fehlen, dafs sie gefunden haben, dafs

es einen wirklichen schwefelsauren Holzäther gibt, welchen sie Sulfate de methylène nennen. Diese Verbindung wird erhalten, wenn Holzalkohol mit der 8 bis 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure vermischt, und das Gemisch bei beständig unterhaltenem, aber langsamem Kochen destillirt wird, bis man als Destillat etwa ein dem angewandten Holzalkohol gleiches Volum einer ölartigen Flüssigkeit erhalten hat, was ohne Aufschäumen der Masse geschehen kann. Das Destillat wird mit wenig Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium entwässert, über fein pulverisirte, wasserfreie kaustische Baryterde rectificirt, so dafs darin keine freie Schwefelsäure mehr gefunden wird, und hierauf in dem luftleeren Raume über Schwefelsäure erhalten, durch welche Operationen es von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Wasser und Holzalkohol befreit wird. Der hierbei erhaltene Aether hat folgende Eigenschaften: Farbloses, ölartiges Liquidum, von knoblauchartigem Geruch; spec. Gew. $=1,324$ bei $+22^{\circ}$. Er kocht bei $+188^{\circ}$ 0‴,76 Druck, destillirt unverändert über, und erträgt eine Temperatur von 200°, ohne zerstört zu werden. In Berührung mit Kalkwasser wird er langsam, und von kochendem Wasser augenblicklich in Holzäther-Schwefelsäure und Holzalkohol zersetzt. Wasserfreie Basen verändern ihn nicht, wie man dieses bei der Rectification über wasserfreiem Baryt findet, aber wasserhaltige Basen zersetzen ihn auf dieselbe Weise, wie kochend heifses Wasser. Er besteht, nach Dumas und Peligot, nach der Formel $\dddot{S}+C^2H^4+\dot{H}$; nach der von mir vorgezogenen Ansicht $=\dddot{S}+(C^2H^6+O)$. Als solche Verbindung wechselt er die Base durch die meisten Kali- und Natronsalze, und verwandelt

sich dabei in Aetherarten mit andern Säuren; z. B. mit Kochsalz gibt er Chloräther, mit Cyankalium und Quecksilbercyanid Cyanäther, mit benzoësaurem und ameisensaurem Kali die entsprechenden Holzätherarten, u. s. w., wobei die Schwefelsäure sich mit der unorganischen Basis verbindet, und endlich mit den Schwefelalkalien erzeugt dessen Radikal dem Mercaptan ähnliche Schwefelverbindungen, deren Gestank jedoch abschreckend sein soll. Wird schwefelsaurer Holzäther in kleinen Mengen mit kaustischem Ammoniak vermischt und damit geschüttelt, so erfolgt sehr starke Erhitzung und damit verbundene Umsetzung der Elemente, wobei ein Körper gebildet wird, welcher, nach Verdunstung der Flüssigkeit zuerst in einem offenen Gefäfse, und hierauf über Schwefelsäure im luftleeren Raume, in grofsen, deutlichen, weifsen Krystallen anschiefst. Diesen Körper nennen sie *Sulfomethylane*. So viel man schliefsen kann, erfolgt die starke Erhitzung dadurch, dafs 2 Atome Wasserstoff des Ammoniaks mit 1 Atom Sauerstoff der Säure Wasser bilden, welches sich mit 1 Atom Holzäther zu Holzalkohol, der abgeschieden wird, vereinigt, das Uebrigbleibende entspricht der Formel $C^2H^6O\dddot{S}+\dddot{S}NH^2$. Das erste Glied ist schwefelsaurer Holzäther, und das zweite ein neuer Körper, Sulfamid; daher die Verbindung hätte *Holzäther-Sulfamid* genannt werden können. Die Zusammensetzung ist dem Aetheroxamid analog.

Salpetersaurer Holzäther.

Salpetersaurer Holzäther. Nitrate de methylène. Auch hier fehlt der entsprechende Aether von Weinalkohol, von dem bekanntlich nur mit salpetriger Säure ein Aether erhalten wird. Dieser Aether kann nicht direct aus Salpetersäure und Holzalkohol erhalten werden; aber aus Salpeter,

Schwefelsäure und Holzalkohol wird er leicht gewonnen, vermittelst des folgenden Apparats: An eine grofse tubulirte Retorte wird eine tubulirte Vorlage anlutirt, von welcher ein Rohr zu einer Flasche mit Salzwasser, und ein anderes Rohr zum Schornsteine führt. In die Retorte bringt man 50 Grammen zu Pulver zerriebenen Salpeters, giefst darauf ein eben bereitetes Gemisch von 100 Grammen concentrirter Schwefelsäure und 50 Grammen Holzalkohol, und verschliefst die Retorte. Die durch die Vermischung entstehende Wärme in der Flüssigkeit reicht für die ganze Operation hin. Die Masse geräth in's Kochen, es erscheinen wenig rothe Dämpfe, und die Operation geht ohne äufsere Wärme bis zu Ende von selbst vor sich. Da die Einwirkung heftig erfolgt, so mufs die Flasche mit Salzwasser im Anfange stark abgekühlt werden, um nicht viel Aether zu verlieren. Der gröfste Theil des Aethers hat sich in der Vorlage gesammelt, aus welcher er in die Flasche ausgegossen und mit deren Wasser umgeschüttelt wird. Er sammelt sich nun als eine schwere Flüssigkeit auf dem Boden, und wiegt ungefähr 50 Grammen. Aber das Destillat besteht nicht blofs in salpetersaurem Holzäther, sondern es enthält noch eine andere, nach Blausäure riechende Substanz, deren Natur noch nicht bestimmt ist. Man scheidet sie durch Destillation ab. Der Siedepunkt erhöht sich dabei allmälig von +60° bis zu +66°. Was nun destillirt, ist salpetersaurer Holzäther. Das zuerst Uebergehende ist ein Gemisch von beiden. Diese Aetherart ist farblos, riecht schwach ätherartig, ist vollkommen neutral, hat bei +22° ein spec. Gewicht von 1,182, und kocht bei +66°. Angezündet, brennt sie augenblicklich mit einer gelben Flamme.

Die Dämpfe derselben, bis etwa auf 120° erhitzt, verbrennen mit gewaltsamer Explosion. Diese Aetherart ist schwerlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Holzalkohol und Weinalkohol. Alkalien wirken in der Kälte langsam darauf ein; in der Wärme verwandelt sie sich aber damit in salpetersaure Salze und Holzalkohol, besonders wenn eine Lösung von Kali in Alkohol angewandt wird. Das Gas derselben hat ohne Gefahr durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt werden können, und es ist dieser Aether nach der Formel $C^2 H^4 \dddot{N} + \dot{H}$ oder $C^2 H^6 O + \dddot{N}$ zusammengesetzt.

Aetherarten mit Salzbildern. Holzätherchlorür.

Mit Salzbildern vereinigt sich das Radikal dieses Aethers auf die Weise, dafs Wasser ausgeschieden wird, und der Salzbilder in Gestalt einer Wasserstoffsäure an dessen Stelle tritt. Entweder geschieht dieses durch Substitution der Wasserstoffsäure für Wasser, oder durch Substitution von 2 Atomen des Salzbilders für 1 Atom Sauerstoff, welches mit 2 Atomen Wasserstoff der Wasserstoffsäure Wasser bildet. Mit Salzsäure wird der Aether durch Austauschung der Bestandtheile des schwefelsauren Aethers mit Kochsalz gebildet, viel einfacher aber, wenn 2 Theile Kochsalz, 1 Theil Holzalkohol und 3 Theile concentrirter Schwefelsäure zusammen destillirt werden. Man erhält einen gasförmigen Aether, den man über Wasser auffängt, und damit zur Entfernung der mit übergegangenen Salzsäure und schwefligen Säure auswäscht. Dieser Aether läfst sich bei —18° nicht verdichten, riecht ätherisch, schmeckt, auf die Zunge geblasen, zuckerartig, brennt mit einer weifsen, an den Rändern grünen Flamme. Bei +16° und 0‴,765 Pression löst Wasser sein 2,8 faches Volum auf, welche Lö-

sung nicht sauer reagirt und auch nicht Silber fällt. Er verhält sich also wie der entsprechende Weinäther. Sein specifisches Gewicht =1,7406, und er besteht aus 1 Volum Salzsäuregas und 1 Volum supponirtes Methylengas, verdichtet zu 1 Volum. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^2H^4 + Cl^2H^2$, oder C^2H^6Cl.

Wird dieser Aether durch ein glühendes Porzellanrohr geleitet, so wird er in Salzsäuregas und einen mit gelber Flamme verbrennenden gasförmigen Kohlenwasserstoff verwandelt, wobei sich die innere Seite der Röhre mit Kohle bedeckt. Chlor wirkt im Schatten nicht auf diesen Aether, vereinigt sich aber beim Einfluſs des Sonnenlichtes damit. »Es ist wahrscheinlich,« fügen sie hinzu, »daſs, wenn man diese Zersetzung studiren würde, es möglich wäre, sich dabei reines Methylen zu verschaffen, sofern man die richtige Temperatur dabei treffen könnte.« Inzwischen finden wir hier keinen Umstand, welcher befriedigend beweist, daſs das *nicht reine* Methylen bereits schon entdeckt worden sei.

Holzätherjodür.

Mit Jodwasserstoffsäure erhält man einen Aether, wenn man in einer Retorte 8 Theile Jod in 12 bis 15 Theilen Holzalkohol auflöst, und 1 Theil Phosphor zusetzt, wovon man anfangs sehr wenig einträgt, und, wenn das dabei entstehende Kochen vorüber ist, mit Zusetzen des Restes fortfährt. Hierbei kommt das Gemisch wieder in's Kochen, was aber bald nachläſst, so daſs es dann durch äuſsere Wärme unterhalten werden muſs, so lange noch eine ätherartige Flüssigkeit übergeht. Das Destillat besteht nun aus einer Lösung des Holzätherjodürs in Holzalkohol. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aether ab, den man hierauf im Wasser-

bade über Chlorcalcium und Massicot in großem Ueberschuſs rectificirt. Dieser Aether ist farblos, von 2,237 spec. Gew. bei +22°, und kocht bei +40° oder +50°. Geschmack und Geruch sind nicht angeführt. Brennt schwierig, fast nicht ohne Docht, und verbreitet dabei viele violettrothe Dämpfe. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $=C^2H^4+IH$ oder C^2H^6+I. Der Rückstand in der Retorte ist farblos, und enthält, neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure, auch eine Holzätherphosphorsäure.

Essigsaurer Holzäther.

Essigsaurer Holzäther, Acetate de methylène, wird leicht erhalten, wenn 2 Theile Holzalkohol, 1 Theil concentrirter Essigsäure und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure zusammen destillirt werden. Das Destillat wird mit einer Lösung von Chlorcalcium gemischt, wobei sich bald sehr viel Aether abscheidet, der aber durch Schütteln mit ungelöschtem Kalk, und hierauf durch eine 24stündige Berührung mit entwässertem Chlorcalcium von Wasser und Schwefelsäure befreit werden muſs. Er ist farblos, riecht angenehm, ätherartig, dem Essigäther nicht unähnlich. Besitzt bei +22 ein spec. Gew. von 0,919; das spec. Gew. seines Gases =2,563. Angenommen, daſs sich die Elemente darin zu $\frac{1}{4}$ ihres Volumens verdichtet haben, ist es =2,5738. Er besteht aus 49,15 Kohlenstoff, 8,03 Wasserstoff und 42,82 Sauerstoff $=C^2H^4+C^4H^6O^3+H^2O$ oder $C^2H^6\dot{O}+\bar{A}$. Da 1 At. Essigsäure $2C+4H$ mehr enthält als 1 Atom Ameisensäure, und da der Holzäther $2C+4H$ weniger enthält als der Weinäther, so ist es klar, daſs ameisensaurer Weinäther und essigsaurer Holzäther gleiche Zusammensetzung haben, in der Art, daſs C^2H^4, welche in dem Ersteren dem Aether angehören, in dem Letzten der

Säure zukommen; ein in der That höchst interessantes Beispiel einer metamerischen Modification, welches vielleicht mehr als irgend ein anderes lehrt, wie entschieden die chemischen Eigenschaften eines zusammengesetzten Körpers auf der ungleichen relativen Ordnung, in welcher die einzelnen Atome vertheilt sind, beruhen.

Oxalsaurer Holzäther.

Oxalsaurer Holzäther. Oxalate de methylène. Man destillirt gleiche Theile Oxalsäure, Holzalkohol und Schwefelsäure mit einander. In dem Recipienten findet man dann eine Flüssigkeit, welche beim Verdunsten einen, in schönen rhomboidalen Tafeln krystallisirten Rückstand hinterläſst. Diese krystallisirte Substanz vermehrt sich im Verhältniſs, wie die Operation fortschreitet, so daſs die Masse am Ende erstarrt. Gegen das Ende der Destillation kann man noch eine Portion Holzalkohol in die Retorte nachgieſsen und wie zuvor destilliren. Die aus beiden Destillationsproducten erhaltenen Krystalle werden durch Trocknen im Oelbade von Wasser befreit, und hierauf, zur Reinigung von Oxalsäure, von Neuem über Massicot destillirt. Dieser Aether ist ein in rhombischen Tafeln krystallisirter farbloser Körper, welcher dem oxalsauren Weinäther etwas ähnlich riecht. Er schmilzt bei +51°, und kocht bei +161° und 0''',761 Druck. Er ist in kaltem Wasser auflöslich, zersetzt sich aber allmälig in dieser Auflösung in Holzalkohol und Oxalsäure. In diese Substanzen wird er augenblicklich verwandelt, wenn man die Auflösung erhitzt oder derselben eine Salzbase zumischt. In Holzalkohol, und so auch in Weinalkohol, ist er in Wärme löslicher als in der Kälte. Von wasserfreien Basen wird er nicht angegriffen. Dieser Umstand, welcher im Allgemeinen für die Aetherarten

beiderlei Art, welche Sauerstoffsäuren enthalten, gültig ist, spricht nicht sehr zu Gunsten der von Dumas vorzugsweise erwählten Theorie, zufolge welcher die Aetherarten dieser Art 1 Atom Wasser enthalten. Man kann sich zwar denken, dafs das Wasser eine solche salzähnliche Verbindung dadurch zersetzt, dafs sowohl Säure als Base mit Wasser verbunden werden, oder, wenn eine andere Base zugegen war, dafs die Säure mit der Base und der Aether mit Wasser verbunden werde; dafs aber gerade die Verwandtschaft des Aetherhydrats zu mehr als 1 Atom Wasser hierbei eine solche Zugabe in der Attraction erhalten sollte, dafs die Basen für sich allein den zusammengesetzten Aether nicht in die Säure, welche von den Basen aufgenommen wird, und in Aetherhydrat, welches in Dumas's Theorie vorausgesetzt wird, zersetzen könnten, gehört wenigstens nicht zu den Erklärungsarten, die nicht ohne alle Gezwungenheit gegeben werden können.

Der oxalsaure Holzäther besteht aus 41,18 Kohlenstoff, 5,04 Wasserstoff und 53,78 Sauerstoff $= C^4H^6O^4. = C^2H^4 + C^2O^3 + H^2O. = C^2H^6O + \dddot{C}$. Wird trocknes Ammoniakgas über geschmolzenen oxalsauren Holzäther geleitet, so wird es davon eingesogen, und die Masse wird am Ende, wenn sie gesättigt ist, in einen krystallinischen Körper verwandelt. Dieser ist *Holzätheroxamid* (Oxamethylane. D. und P.). Löst man ihn in kochendem Alkohol, so krystallisirt er beim Erkalten in perlmutterglänzenden Cuben. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $C^2H^6O\ddot{C} + \ddot{C}NH^2$. (Vergl. das Folg.)

enzoësaurer Holzäther.

Benzoësaurer Hölzäther, Benzoate de methylène, wird erhalten, wenn 2 Theile Benzoësäure,

1 Theil Schwefelsäure und 1 Theil Holzalkohol zusammen destillirt werden. Der Rückstand kann 2 bis 3 Mal noch mit neuem Holzalkohol vermischt und destillirt werden. Das Destillat wird mit Wasser vermischt, und der dabei sich abscheidende Aether mit Chlorcalcium geschüttelt, über Massicot destillirt und hierauf erhitzt, bis sein Siedepunkt unverändert bleibt, welcher ungefähr bei $+198°$ eintrifft. Dieser Aether wird auch erhalten, wenn man schwefelsauren Holzäther mit wasserfreiem benzoësauren Kali oder Natron destillirt. Er ist ein farbloser, ölartiger Körper, von angenehmem balsamischen Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Weinalkohol, Holzalkohol und den Aetherarten. Spec. Gewicht desselben in Gasform $=4{,}717$ und, nach der Verdichtung der Bestandtheile von 4 zu 1 berechnet, $=4{,}7500$. Er besteht aus 83,15 Benzoësäure und 16,85 Holzäther $=C^2H^4+\dddot{Bz}+\dot{H}$ oder $C^2H^6O+\dddot{Bz}$.

Chlorkohlensaurer Holzäther.

Chlorkohlensaurer Holzäther, Oxichlorocarbonate de methylène, wird aus Holzalkohol und Chlorgas auf dieselbe Weise erhalten, wie der entsprechende Weinäther, wie solches vorhin schon erwähnt ist. Er bildet eine farblose, leichtflüssige Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch. Er brennt mit grüner Flamme. Er besteht aus 25,9 Kohlenstoff, 3,1 Wasserstoff, 33,7 Sauerstoff und 37,3 Chlor $=C^4H^5O^4Cl^2$. Die abgekürzte Formel für den entsprechenden Weinäther ist $=\dot{E}\ddot{C}+\dot{C}Cl$. Nimmt man nun C^2H^4, oder das, was den Weinäther von dem Holzäther unterscheidet, aus $\dot{E}$ im ersten Gliede weg, so hat man die oben angeführte Anzahl der einfachen Atome, auf folgende Weise $(C^2H^6+CO^2)+\ddot{C}Cl$. Wird dieser Aether mit Ammoniak be-

handelt, so erhält man unter Erhitzung eine neue, der entsprechenden Weinätherverbindung (Urethane, p. 358.) analoge Substanz, welche bei der Verdunstung ihrer Lösung im luftleeren Raume in Nadeln krystallisirt, aber an der Luft zerfliefst. Sie ist nach der Formel $C^2 H^6 O \ddot{C} + \dot{C} N H^2$ zusammengesetzt, d. h. sie besteht aus kohlensaurem Holzäther und Harnstoff. Sie ist von Dumas und Peligot *Urethylane* genannt worden.

Holzätherschwefelsäure.

Unter dem Namen Acide sulfométique beschreiben Dumas und Peligot eine Aetherschwefelsäure. Diese Säure, welche eine Verbindung von wasserhaltiger Schwefelsäure und schwefelsaurem Holzäther $= \dot{H}\dddot{S} + C^2 H^6 O \dddot{S}$ ist, wird auf dieselbe Weise, wie die Weinschwefelsäure, erhalten. Man erhält sie sogar krystallisirt, wenn ein Gemisch von Holzalkohol und concentrirter Schwefelsäure erkaltet, doch kann man sie auf diese Weise nicht immer erhalten. Am besten und sichersten erhält man sie durch allmälige Vermischung von 1 Theil Holzalkohol mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure, wobei sehr starke Erhitzung statt findet. Man sättigt dann die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Baryt, filtrirt, verdunstet zur Krystallisation, löst wieder im Wasser, fällt aus dieser Lösung die Baryterde genau mit Schwefelsäure, und dunstet im luftleeren Raume bis zur Syrupsdicke ab. Aus diesem Syrup krystallisirt dann die Säure in weifsen Nadeln. Sie wird leicht durch Reduction der Schwefeläure zu schwefliger Säure zersetzt. Sie gibt mit allen Basen leichtlösliche Salze, von denen jedoch nur die mit Kali, Kalkerde und Baryterde untersucht worden sind. Das Kalisalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, das Kalk-

erde-

erdesalz zerfliefst, das Baryterdesalz krystallisirt in grofsen, regelmäfsigen quadratischen Tafeln. Die Lösung des letzteren kann bis zu einer gewissen Concentration in der Wärme abgedunstet werden; hierauf geschieht die Verdunstung in einer Evaporationsglocke über ungelöschten Kalk (oder Schwefelsäure), wobei es bis auf den letzten Tropfen anschiefst. Es enthält Krystallwasser, welches es durch Fatesciren leicht verliert. Bei der trocknen Destillation gibt es 58,8 Proc. schwefelsaure Baryterde und schwefelsauren Holzäther, wovon jedoch ein Theil, unter Bildung von schwefliger Säure, Wasser und brennbaren Gasarten, zerstört wird. Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes entspricht der Formel $Ba\ddot{S}+C^2H^6O\ddot{S}+2\dot{H}$. Welche Wasseratome 9,9 Procent ausmachen.

Paraffin.

Laurent *) hat gefunden, dafs mehrere Arten bituminöser Schiefer, welche in den jüngeren Kalkformationen (calcaire alpin) vorkommen, bei der Destillation ein Oel geben, welches zu Gasbeleuchtungen angewandt werden kann, und dafs in diesem Oel Paraffin enthalten sei, welches daraus durch Abkühlen und Auspressen gewonnen werden kann. Er fand das Paraffin aus 85,745 Kohlenstoff und 14,200 Wasserstoff zusammengesetzt, also genau so, wie es bereits schon gefunden worden ist.

Kreosot. Vereinfachte Bereitungsmethode desselben.

Simon **) hat folgende vereinfachte Bereitungsmethode des Kreosots angegeben, welche jedoch der Hauptsache nach auf Reichenbach's angegebenen Vorschriften beruhet. Er füllt eine

*) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 394.

**) Poggend. Annal. XXXII. 119. Ein Paar andere Methoden findet man in den Annal. der Pharm. XII. 322.

kupferne Destillirblase, welche 80 Berliner Quart (ungefähr 32 schwedische Kannen) fafst, ⅓ mit Theer von harten Holzarten an, und destillirt. Anfänglich gehen die flüchtigeren Substanzen, welche kein Kreosot enthalten, und daher für dessen Gewinnung nicht benutzt werden, über; wenn aber bei verstärktem Feuer eine sehr saure Flüssigkeit übergeht, die durch zugemischtes Wasser getrübt wird, und Oel abscheidet, sammelt man das Uebergehende auf und setzt die Destillation fort, bis man ein Spritzen in der Blase bemerkt, wo man die Destillation unterbricht. Die überdestillirte saure Flüssigkeit wird beinahe vollständig mit Kali gesättigt, wieder in die gereinigte Destillirblase gebracht, die jetzt zur Hälfte mit Wasser angefüllt wird, und die Destillation damit von Neuem begonnen. Zuerst geht ein Oel über, welches auf Wasser schwimmt und zum gröfsten Theil Eupion ist, daher es zur Kreosotbereitung nicht gezogen wird. Sobald das Oel anfängt, in dem mit übergehenden Wasser unterzusinken, ist es kreosothaltig und wird aufgesammelt. Man giefst das übergegangene Wasser von Zeit zu Zeit durch einen Tubulus in die Destillirblase wieder zurück, und setzt die Destillation so lange fort, als das Uebergehende noch Oel mit sich führt. Dieses ist ganz und gar die Reichenbach'sche Methode, wovon er nur dadurch abweicht, dafs er ein Metallgefäfs anwendet. — Die übergegangene ölartige Flüssigkeit wird nun in Kalilauge von 1,120 spec. Gew. aufgelöst. Was sich in der Kalilauge nicht auflöst, ist Eupion und wird abgenommen. Jedoch hat sich ein bedeutender Theil davon mit in Kreosotkali aufgelöst. Das meiste indessen kann aber daraus getrennt werden, wenn man die Lösung mit ihrem gleichen oder 1¼ Volum

Wasser verdünnt und destillirt, während von Zeit zu Zeit reines Wasser in die Blase gegossen wird, so lange das übergehende Wasser noch irgend etwas Eupion mit sich führt. Wenn dieses nicht mehr erfolgt, gieſst man in die Blase genau so viel Schwefelsäure, daſs dadurch ⅓ des angewandten Kali's gesättigt wird, und setzt die Destillation aufs Neue fort. Jetzt geht Kreosot über, wovon jedoch die ersten Portionen noch Eupion enthalten, worauf reines Kreosot folgt, d. h. ein solches, welches mit der 6- bis 8fachen Menge kaustischer Kalilauge eine Auflösung gibt, die durch Wasser, wie viel man auch zusetzen mag, nicht getrübt wird. — Die in der Destillirblase zurückgebliebene Kreosotverbindung vermischt man jetzt mit Schwefelsäure bis zum gelinden Ueberschuſs, und destillirt aufs Neue. Das zugleich übergehende Wasser gieſst man zuweilen in die Destillirblase zurück, und wenn mit dem Wasser kein Oel mehr übergeht, ist die Arbeit vollendet. — Das erhaltene Kreosot wird mit dem zugleich übergegangenen Wasser noch einmal umdestillirt, wobei man das dabei destillirende Wasser von Zeit zu Zeit in die Blase zurückgieſst. Jetzt erhält man das Kreosot farblos, aber es enthält sehr viel Wasser aufgelöst, wovon es durch Destillation aus einer Glasretorte befreit wird. Zuerst destillirt das Wasser, und hierauf das Kreosot, welches nach erfolgter Reinigung des Retortenhalses von Wasser in einer gewechselten, trocknen Vorlage aufgefangen wird. Wenn das Kreosot sich nach einiger Zeit in der Luft roth färbt, so wird es noch einmal umdestillirt, worauf es sich sehr wohl hält.

Kreosot.

Marx *) hat gezeigt, daſs die bereits von

*) Journ. für pract. Ch. III. 244.

Anwendung seiner optischen Eigenschaften.

Reichenbach beobachtete Eigenschaft des Kreosots, das Licht zwar schwach zu brechen, aber stark zu zerstreuen, für optische Zwecke von sehr großsem Nutzen ist, wenn es in eine hohle Linse eingeschlossen wird, auf dieselbe Weise, wie es Barlow mit dem Schwefelkohlenstoff versucht hat Kreosot, in ein hohles Glasprisma eingeschlossen (nach Biot's Einrichtung, dess. Traité de Physique III. 220. Fig. 39.), zeigt ein Zerstreuungsverhältniſs $\acute{n}=1{,}5343$; mit einem Crown-Glasprisma (dessen Zerstreuungsverhältniſs $n=1{,}5190$) combinirt, zeigte es ein Zerstreuungsverhältniſs

$$Z=0{,}5479 \text{ (oder } Z'=Z.\frac{n-1}{\acute{n}-1}=0{,}53225.)$$

Diese bisher noch fast bei keinem festen oder flüssigen Körper gefundene Eigenschaft ist für die practische Optik und für die Vervollkommnung der Telescope von groſser Wichtigkeit.

Eupion.

Reichenbach *) ist es geglückt, das Eupion in einem noch reineren Zustande, wie früher, darzustellen, wobei er gefunden hat, daſs das Eupion die leichteste aller Flüssigkeiten ist. In diesem Zustande der Reinheit erhält man es eigentlich nur aus den Destillationsproducten des Rüböls. Dieſs Oel wird aus einer eisernen Retorte bei einem möglichst starken Feuer destillirt, so daſs es nur nicht übersteigen kann. Das im Anfange Uebergehende, so wie auch das zuletzt Destillirende fängt man besonders auf, weil sie gewöhnlich erstarrende Substanzen enthalten. Das Uebrige ist flüssig und erhält sich auch flüssig, und das spec. Gewicht davon ist 0,86. Durch Umdestillirung erhält man es

*) Journ. für pract. Ch. I. 377.

so dünnflüssig wie Wasser, von blafsgelber Farbe und 0,83 spec. Gewichte. Ohne alle Anwendung von Reagentien kann es durch blofse Rectificationen von 0,77 spec. Gewicht erhalten werden. Wird das Brandöl nun mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, damit wohl geschüttelt, und wieder davon abdestillirt, sodann mit Kalilauge gewaschen, und endlich, nach den bereits bekannten Vorschriften (Jahresb. 1833, p. 309.), mit Schwefelsäure, Salpeter und Kali mehrfach abwechselnd behandelt; so bekommt man es von einem spec. Gew. =0,70. Als es hierauf bei einer +50° nicht übersteigenden Temperatur destillirt, und aufs Neue bei +36° so rectificirt wurde, dafs in einer Minute höchstens 1 bis 2 Tropfen übergingen, so wurde es von 0,685 spec. Gewicht erhalten, und nach erneuerter Rectification bei einem gleichen Wärmegrade über Chlorcalcium, besafs es ein spec. Gew. =0,655. In diesem Zustande besitzt es folgende Eigenschaften: Es ist farblos, wasserklar, besitzt eine sehr geringe lichtbrechende Kraft und ein Lichtzerstreuungsvermögen, welches weit unter dem des Wassers liegt. Es hat einen angenehmen Blumengeruch, aber keinen Geschmack. Man empfindet auf der Zunge nur eine Kühlung. Es fühlt sich weder fettig noch rauh an. Seine Leichtflüssigkeit übertrifft die aller anderen Flüssigkeiten. Sein spec. Gew. =0,655 bei +20° und $0^{m},716$ Barom. Höhe. Bei demselben Drucke kocht es bei +47°. Es breitet sich nicht auf der Oberfläche des Wassers aus, und seine Capillarität verhält sich zu der des Wassers, wie 37,83 : 100. Es ist ein Nichtleiter für die Electricität. Es ist vollkommen neutral, verändert sich nicht bei der Aufbewahrung; auch Licht trägt zu seiner Zerstörung nichts bei. Es brennt mit ei-

ner hellen, leuchtenden Flamme. Es ist unlöslich im Wasser, mischt sich mit wasserfreiem Alkohol in allen Verhältnissen, löst sich aber nur wenig in Alkohol von 0,82 spec. Gewicht. Eben so mischt sich das Eupion auch in allen Verhältnissen mit den Aetherarten und einem großsen Theile fetter und flüchtiger Oele.

Das Eupion löst ein wenig Schwefel und Phosphor auf, jedoch mehr in der Wärme als in der Kälte; Chlor, Brom und Jod verbinden sich damit, ohne dasselbe zu zersetzen, und die beiden letzteren werden von Eupion aus Wasser ausgezogen. Kalium wird durch Eupion nicht verändert und kann darin verwahrt werden. Unorganische concentrirte Säuren wirken darauf weder lösend noch zersetzend. Alkalien lösen es nicht, wenn es nicht mit einem andern Körper, z. B. mit Kreosot, vermischt ist. Leicht reducirbare Metalloxyde haben darauf keinen Einfluſs. Das Eupion löst weder Salze, noch vegetabilische Salzbasen, noch im Allgemeinen Harze auf; mit Copaivabalsam läſst es sich aber mischen. Caoutchouc schwellt darin schnell auf, wird aber nicht davon aufgelöst. Caffein und Piperin werden davon aufgelöst, und können damit krystallisirt erhalten werden. Im Allgemeinen kann gesagt werden, daſs das Eupion zu den indifferentesten Körpern gehört, welches sich nur mit verschiedenen fetten Substanzen und Aetherarten mischen läſst, mit Ausschluſs der meisten übrigen einfachen und zusammengesetzten Körper.

Kapnomor. Reichenbach *) hat ferner noch eine andere ölartige, beinahe indifferente Substanz entdeckt, welche er Kapnomor (von κάπνος, Rauch, und

*) Journ. für pract. Ch. I. 1.

μοῖρα, Antheil, Theil des Rauchs) genannt hat. Es findet sich unter den gewöhnlichen ölartigen Producten der trocknen Destillation vegetabilischer und thierischer Substanzen, und wird daraus auf folgende Weise erhalten: Das durch die trockne Destillation gewonnene theerähnliche Oel wird einer fractionären Destillation unterworfen, wobei die zuerst übergehenden Portionen, welche auf Wasser schwimmen, nicht benutzt, sondern blofs die darin untersinkenden aufgesammelt werden. Die in den zuletzt erwähnten Portionen enthaltene Essigsäure sättigt man genau mit kohlensaurem Kali. Das dabei sich abscheidende Oel wird mit einer Kalilauge von 1,20 spec. Gewichte vermischt und damit fleifsig geschüttelt. Man läfst das Gemisch sich jetzt klären, und nimmt das Ungelöste, welches kein Kapnomor mehr enthält, ab. Die alkalische Lösung wird in einem offenen Gefäfse langsam bis zum Kochen erhitzt, und im Sieden kurze Zeit unterhalten, worauf sie abgekühlt und mit Schwefelsäure gelinde übersättigt wird. Hierbei scheidet sich ein schwarzbraunes Oel ab, welches man in eine Retorte bringt, mit ein wenig kaustischem Kali vermischt, so dafs das Gemisch nach dem Umschütteln alkalisch reagirt, und destillirt, jedoch nicht bis zur völligen Trocknifs. Das Destillat, ein klares, blafsgelbes Oel, wird sodann in kaustischer Kalilauge von 1,16 spec. Gew. aufgelöst, und man verfährt mit der Auflösung genau so, wie vorhin, indem man also entfernt, was dabei nicht aufgelöst worden, die Lösung bis zum Kochen erhitzt, abkühlt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zum gelinden Ueberschufs versetzt, das dabei sich absondernde Oel trennt, und dieses, mit schwacher Kalilauge versetzt, aufs Neue destillirt. Dieselbe Operation wird noch 3 Mal wiederholt,

das erste Mal mit einer Kalilauge von 1,12, das zweite Mal von 1,08, und das dritte Mal von 1,05 spec. Gewichte. Den rechten Punkt hat man erreicht, wenn sich das Oel in der schwachen Kalilauge ohne Rückstand auflöst. Die letzte Portion Oel, welche in der Kalilauge ungelöst zurückbleibt, ist nun das Product, welches so viel Kapnomor enthält, daſs es zur Ausziehung desselben angewandt werden kann. Sollte diese Portion Oel zu geringe ausgefallen sein, so vermischt man dieselbe mit der vorletzten. Was die Kalilauge hierbei auflöst, ist Kreosot.

Wird jetzt das in der schwachen Kalilauge ungelöst gebliebene Oel mit einer Lauge von 1,20 spec. Gew. behandelt und stark damit geschüttelt, so zieht dieselbe noch einen Rückhalt von Kreosot aus, worauf man das Oel wieder abtrennt und destillirt. Das Destillat, welches jetzt fast farblos ist, wird mit seinem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt, womit es sich erhitzt und roth färbt. Scheidet sich dabei sogleich oder nach einiger Zeit kein Eupion ab, so ist die vorhergehende Arbeit richtig durchgeführt. Zeigt sich aber wieder Eupion, so kann man dem Präparate nicht mehr trauen, weil solches in den vorhergehenden Operationen nicht richtig abgeschieden worden ist. Sobald die Lösung in Schwefelsäure sich abgekühlt hat, wird sie mit ihrem doppelten Volum Wasser vermischt, wodurch sie sich erwärmt und trübe wird, und ein wenig Oel abscheidet, was man abnimmt. Die saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak gesättigt, und das dabei sich Abscheidende entfernt, die klare Flüssigkeit aber destillirt. Zuerst geht jetzt ein ammoniakhaltiges Wasser mit wenig Oel über, hierauf erscheint bloſs Wasser, welches alles wegge-

gossen wird. Gegen das Ende, wenn das Salz anfängt trocken zu werden, und die Hitze folglich stärker wird, scheidet sich daraus ein Oel ab und destillirt über. Dieses Oel, welches nun der Hauptsache nach Kapnomor ist, wird noch einmal in einer gleichen Menge Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung verdünnt, mit Ammoniak gesättigt und, wie zuvor, destillirt, wobei das Kapnomor nicht eher als gegen das Ende übergeht, wo dasselbe sich von dem Ammoniaksalze trennt. Es wird nun mit kaustischer Kalilauge gewaschen, und ein oder ein paar Mal in der Art rectificirt, daſs man nicht das ganze Quantum überdestillirt, sondern die Destillation unterbricht, wenn das spec. Gew. des Uebergehenden auf 0,98 gekommen ist, und der Siedepunkt +185° übersteigen will. Das dabei Zurückbleibende ist eine geringe Menge eines fremden Oels. Jetzt wird das Destillat mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und noch einmal in einem trocknen Apparate überdestillirt. Die Prüfung auf seine Reinheit besteht darin, daſs es, mit Salzsäure im Ueberschuſs vermischt, sich nicht blau färbt, und daſs auch sein Geruch nicht widrig, sondern gewürzhaft ist.

Das Kapnomor besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet ein wasserklares, farbloses, flüchtiges Oel, von demselben Lichtbrechungsvermögen, wie das Kreosot; sein Geruch ist nicht stark, aber angenehm, gewürzhaft, besonders wenn man es in der Hand reibt, wobei es etwas Ingber- oder Ponschähnliches hat. Der Geschmack ist anfangs nicht bemerkbar, wird aber nach einigen Secunden unerträglich stechend, verschwindet jedoch bald und ohne Spur wieder. Fühlt sich fast gar nicht fettig an. Es besitzt ein spec. Gew. =0,9775 bei +20° und 0‴,718 Pression. Seine Capillarität verhält sich

zu der des Wassers = 45,10 : 100. Es ist ein Nichtleiter der Electricität, reagirt neutral, gibt Fettflecke auf Papier, die aber ohne Rückstand verdunsten, verändert sich nicht in halbgefüllten Gefäfsen, kocht bei + 185° und 0''',716 Pression, wird durch Umdestilliren nicht verändert, brennt nicht ohne Docht, und die Flamme ist rufsend. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand. Es ist fast ganz unlöslich im kalten Wasser, im heifsen Wasser löst sich jedoch so viel davon, dafs die Lösung sich beim Erkalten trübt. Dagegen löst das Kapnomor Wasser auf, aber mehr in der Wärme, wie in der Kälte, so dafs beim Erkalten Wasser abgeschieden wird. Gibt mit Alkohol und Spiritus eine Lösung, zu welcher man viel Wasser setzen kann, ohne getrübt zu werden. Mischt sich mit Aether in allen Verhältnissen, und scheidet Wasser aus wasserhaltigem Aether. Auch löst es sich in andern Aetherarten, in flüchtigen und fetten Oelen, und in Brandölen. Es löst Phosphor und Schwefel, in der Wärme bedeutend mehr als in der Kälte. Unter Beihülfe der Wärme löst sich auch ein wenig Selen darin auf, was aber beim Erkalten wieder ausgeschieden wird. Diese Lösung ist goldgelb gefärbt. Es löst Chlor, Brom und Jod. Dabei wird es jedoch zersetzt, es bilden sich Wasserstoffsäuren und eine ölartige Verbindung des Salzbilders, welche gewöhnlich farblos ist.

Mit Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. verbindet es sich, ohne zersetzt zu werden. Die Verbindung ist klar und purpurroth. In dieser Lösung wird es beim Erhitzen geschwärzt und zersetzt, aber nicht durch Wasser oder Salzbasen, weil das Kapnomor mit in die Mischung der Salze eingeht, woraus es bei einer gewissen Temperatur abdestillirt

werden kann. Wird die saure Lösung nur bis zu einem gewissen Grade mit Kali gesättigt, so erhält man einen Niederschlag, welcher eine Verbindung des sauren schwefelsauren Kali's mit Kapnomor ist. Diese löst sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit auf, krystallisirt aber beim Erkalten in blumenkohlähnlichen Vegetationen wieder aus. Das Verhalten mit dem Ammoniaksalze ist bereits angeführt. Wir haben alle Veranlassung, in diesen Salzen eine eigenthümliche Säure zu vermuthen, welche Kapnomorschwefelsäure genannt werden kann, durch Reinigung deren Salze mittelst Umkrystallisirung ein vollständigerer und einfacherer Reinigungsprozeſs des Kapnomors möglich sein dürfte, als es der von Reichenbach angegebene ist. Durch Salpetersäure wird das Kapnomor zersetzt, besonders wenn diese Säure concentrirt ist und das Gemisch erhitzt wird. Dabei bilden sich Oxalsäure, Welterscher Bitterstoff und eine noch nicht untersuchte krystallisirte Substanz. Chlorsäure und Jodsäure wirken nicht darauf, und eben so auch nicht Wasserstoffsäuren. Von den organischen Säuren löst bloſs die concentrirte Essigsäure ein wenig Kapnomor ($\frac{1}{300}$) auf, dagegen löst das Kapnomor selbst mehrere organische Säuren auf, als: Citronensäure, Traubensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, die Fettsäuren, Kohlenstickstoffsäure, Gallussäure. Aepfelsäure ist unlöslich darin. Die Mangansäure wird dadurch braun gefärbt.

Von Kalium und Natrium wird das Kapnomor nur unbedeutend verändert, und die Metalle überziehen sich darin allmälig mit einer braunen Kruste. Alkalien und alkalische Erden wirken nicht darauf, so wie auch leicht reducirbare Metalloxyde selbst beim Kochen nicht darauf wirken. Das Kapnomor

löst mehrere Salze, mehrere vegetabilische Salzbasen, eine Menge fettiger und anderer Pflanzenstoffe, Harze, Farbstoffe, selbst Indigblau auf, welches letztere aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten wieder ausgeschieden wird. Caoutchouc schwellt darin auf, wird in der Wärme davon aufgelöst, und bleibt nach Verdunstung des Kapnomors elastisch zurück. Diese Lösung kann mit viel wasserfreiem Alkohol vermischt werden, ohne das Caoutchouc fallen zu lassen.

Cedriret. Reichenbach *) hat noch einen Körper entdeckt, welcher zu den Producten der trocknen Destillation gehört. Das rectificirte Brandöl, welches durch Umdestillirung des Theers von Buchenholz erhalten wird, wird mit kohlensaurem Kali von Essigsäure befreit, und hierauf mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden von den ungelösten Theilen des Oels (Eupion, Kapnomor, Mesit) befreit, und darauf das Kali mit Essigsäure gesättigt. Hierbei scheidet sich wieder eine Portion des aufgelösten Oels aus, ein anderer Theil desselben aber verbleibt in Verbindung mit dem essigsauren Kali, woraus es durch Abdestilliren erhalten wird. Das, was dabei zuerst übergeht, wird, wenn etwa $\frac{1}{3}$ überdestillirt ist, abgenommen, und nun versucht man, ob ein Tropfen von dem jetzt Ueberdestillirenden in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd einen rothen Niederschlag hervorbringt. Sobald dieses beobachtet wird, sammelt man auf, was dann noch übergeht. Dieses hat nun die Eigenschaft, mit einer Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds, oder mit doppelt chromsaurem Kali und Weinsäure sich

*) Privatim mitgetheilt.

roth zu färben, und nach Verlauf von 5 Minuten einen rothen, aus Nadeln bestehenden krystallinischen Niederschlag hervorzubringen, welcher die ganze Flüssigkeit anfüllt, sich langsam daraus niedersetzt, und dieselbe farblos hinterläfst. Alle leicht Sauerstoff abgebende Substanzen bringen dieselbe Erscheinung hervor. Auch der Sauerstoff der Luft färbt diese Flüssigkeit roth. — Diese rothen Krystalle sind von Reichenbach *Cedriret* genannt worden (von Cedrium, ein alter Name für das saure Wasser, welches bei der Theerschwelerei erhalten wird, und von Rete, Netz, weil die Krystalle sich auf dem Filter wie ein Netz in einander weben).

Das Cedriret hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in feinen, rothen Nadeln, läfst sich anzünden, lodert dabei stark auf und verbrennt ohne Rückstand. Allein schmilzt es nicht, wird aber in gelinder Hitze schon zersetzt und in noch höherer verkohlt. Schwefelsäure, welche frei von Salpetersäure ist, löst es mit indigblauer Farbe auf, die durch Erwärmung oder Verdünnung in Gelbbraun übergeht, wobei das Aufgelöste zersetzt wird. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht darauf, durch concentrirtere Salpetersäure wird es aber gänzlich zersetzt. Essigsäure von 1,07 spec. Gew. nimmt beim Kochen ein wenig auf, und dieses wird durch Sättigung der Essigsäure mit Ammoniak nicht wieder ausgeschieden. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Wasser, Alkohol, Aether und Aetherarten, Terpentinöl, Eupion, Pikamar, Kapnomor, Petroleum, Mandelöl und im geschmolzenen Paraffin. Dagegen löst es sich in der Kälte in Kreosot mit Purpurfarbe auf, und kann aus dieser Lösung mit Alkohol krystallinisch ausgefällt werden. Die Lö-

sung wird sowohl durch's Sonnenlicht, wie durch Erhitzung in der Art zersetzt, dafs darin das Cedriret zerstört und gelb gefärbt wird. Reichenbach glaubt, dafs das Cedriret und dessen Löslichkeit in kreosothaltigen Flüssigkeiten, so wie seine leichte Zersetzbarkeit, den Schlüssel geben werde, die vielen an der Holzsäure und dem Theer beobachteten Farbenveränderungen, besonders die darin entstehende rothe Farbe, welche nach einiger Zeit in's Braune übergeht, zu erklären.

Neue, von Runge beschriebene Producte der trocknen Destillation.

Runge *) hat sich mit Untersuchungen über verschiedene Producte der trocknen Destillation der Steinkohlen beschäftigt, und daraus verschiedene Substanzen von interessanten Eigenschaften abgeschieden, welche ich hier, so weit sie es mit einiger Deutlichkeit gestatten, aufführen werde.

Kyanol oder *Blauöl* (der Name hergeleitet von seiner Eigenschaft, durch Aufnahme von Sauerstoff mittelst basisch-unterchlorigsaurer Kalkerde blau gefärbt zu werden) ist eine ölartige, flüchtige Salzbase, die auf folgende Weise erhalten wird: Man vermischt 12 Theile Steinkohlenöl, 2 Theile Kalk und 50 Theile Wasser, und läfst das Gemisch 8 Stunden lang stehen, während man es häufigst durchschüttelt. Hierauf trennt man die Lösung in Wasser, mit der wir es hier eigentlich zu thun haben, von Oel, und destillirt sie, bis davon die Hälfte übergegangen ist. Aus dieser Hälfte wird nun das Kyanol von Ammoniak getrennt, so wie auch von drei anderen ölartigen Körpern, welche er Leukol, Karbolsäure und Pyrrol genannt hat, und von welchen besonders geredet werden soll.

Zu diesem Endzweck wird das Destillat, so-

*) Poggend. Annal. XXXI. 65, 315. XXXII. 308.

wohl das Oel, wie das zugleich übergegangene Wasser, mit Salzsäure im Ueberschuſs versetzt. Durch Destillation werden jetzt Karbolsäure und Pyrrol abgeschieden, während Kyanol und Leukol, die beide Salzbasen sind, von der Säure zurückgehalten werden. Man muſs diese Destillation so lange fortsetzen, bis einige Tropfen des Uebergehenden sich nicht mehr roth, braun oder gelb färben, wenn man sie mit starker Salpetersäure vermischt.

Der Rückstand in der Retorte ist gelb. Man übersättigt ihn mit kaustischem Natron, und destillirt, wobei die Basen mit Wasser übergehen. Das Destillat wird mit Essigsäure übersättigt und wieder destillirt. Jetzt destilliren essigsaures Kyanol und essigsaures Leukol mit Wasser, während in der Flüssigkeit der Retorte essigsaures Ammoniak zurückbleibt. Man unterbricht die Destillation, wenn ein Tropfen des Ueberdestillirenden auf einem Stück Tannenholz keine gelbe Färbung mehr hervorbringt.

Um die beiden Basen von einander zu trennen, müssen sie in oxalsaure Salze verwandelt werden, was durch Destillation über Oxalsäure erreicht wird, von der man ein wenig weniger anwendet, als nöthig ist, oder man muſs neue Portionen der essigsauren Salze wieder aufgieſsen, so daſs alle Oxalsäure gesättigt wird. Hierbei destillirt zuerst Essigsäure allein, und dann, wenn die essigsauren Basen im Ueberschuſs zugesetzt werden, auch diese. Die in der Retorte fast eingetrocknete Salzmasse enthält nun einen braunen Farbestoff, vermischt mit oxalsaurem Ammoniak, Kyanol und Leukol. Sie wird pulverisirt, mit sehr wenig 85procentigem Alkohol behandelt und auf ein Filter gebracht. Der Alkohol löst den Farbestoff und läſst die Salze weiſs zurück, zu welchem Zweck man kleine

Mengen Alkohol noch auftropft, bis der durchfliefsende fast farblos ist. Jetzt laugt man das Salz mit noch mehr Alkohol aus, und sammelt diesen besonders. In diesem Alkohol sind nun die beiden ölartigen Basen mit Oxalsäure verbunden aufgelöst, und zweifach oxalsaures Ammoniak ist ungelöst zurückgeblieben. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisiren jene oxalsauren Salze getrennt; um sie jedoch besser zu trennen, löst man das trockne Salz in sehr wenig heifsem Wasser bis zur Sättigung, und läfst die Lösung krystallisiren. Dabei schiefst ein Salz in schönen, farblosen Nadeln an, welche oxalsaures Leukol sind; und nach längerer Zeit krystallisiren aus der rückständigen Mutterlauge breite Blätter, deren Farbe sich in's Braune zieht, und welche oxalsaures Kyanol sind. Man scheidet diese beiden Salze so vollständig, wie möglich, und krystallisirt ein jedes für sich um. Das Leukolsalz ist leicht von Kyanol zu befreien, aber schwieriger ist die Scheidung der letzten Spuren des Leukols vom Kyanolsalze; als Probe, dafs dieses vollständig geschehen ist, gibt Runge an, dafs, wenn das oxalsaure Salz auf der Haut gerieben werde, kein phosphorartiger Geruch entstehen dürfe, welcher sonst durch das Leukolsalz bewirkt werde. Der braune Farbestoff wird am besten durch Lösen in Alkohol getrennt, weil derselbe, gewöhnlich unter Efflorescenz, den Farbestoff beim Verdunsten an die äufsersten Kanten des Salzes führt. Werden diese oxalsauren Salze nun mit einer Lauge von kaustischem Kali oder kohlensaurem Natron destillirt, so gehen die Basen mit den Wasserdämpfen über, ein grofser Theil derselben wird auch in dem verdichteten Wasser aufgelöst, und kann daraus mit Aether

aus-

ausgezogen werden, welcher sie bei der freiwilligen Verdunstung zurückläfst.

Das Kyanol hat folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von einem schwachen, eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Es ist flüchtig und verdunstet leicht in der Luft. Es enthält in seiner Mischung auch Stickstoff, den man leicht darin nachweisen kann, wenn man das schwefelsaure Salz desselben durch trockne Destillation zersetzt, wobei Ammoniak erzeugt wird. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und diese Auflösungen können nicht ohne Verlust an Kyanol verdünstet werden. Es besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben, und seine Dämpfe bilden mit den Dämpfen der Salzsäure keine weifse Nebel. Aber es verbindet sich mit Säuren zu neutralen Salzen, von welchen die meisten krystallisirt erhalten werden können. Seine basischen Eigenschaften sind jedoch nicht so stark, als dafs es aus den meisten Metalloxydsalzen die Oxyde ausscheiden könnte. Indessen wird dadurch sowohl das neutrale, wie basisch essigsaure Bleioxyd getrübt. Es wird durch Salpetersäure zerstört, aber nicht durch Schwefelsäure, wenigstens nicht bei einer Temperatur, die nicht +100° übersteigt. Alkalien zerstören es nicht. Von basisch unterchlorigsaurer Kalkerde wird das Kyanol durch Oxydation in eine Säure verwandelt, deren Verbindung mit überschüssiger Kalkerde eine prächtig veilchenblaue Farbe annimmt. Diese Farbe wird durch Säuren in Roth verwandelt, wie blaue Pflanzenfarben im Allgemeinen; durch mehr Kalkerde wird sie aber wieder blau. Durch zu viel Säure, so wie durch freies Chlor, wird die Säure zerstört und in eine braune Substanz verändert. (Mit 2 Theilen Kyanol, 1 Theil

Chlorkalk und 20 Theilen Wasser gelingt der Versuch am besten.) Eine andere characteristische Reaction besteht in der Eigenschaft, Tannenholz gelb, bis ins Dunkelgelbe zu färben. Ein fünfhunderttausendtel Gran Kyanol mit einem Tropfen Wasser bringt schon diese Färbung bemerkbar hervor. Diefs kommt nicht der Holzfaser zu, sondern einer eigenthümlichen Substanz im Holze, welche daraus mit Alkohol ausgezogen werden kann. Dieselbe Substanz findet sich auch im Fliedermark, welches dadurch eben so gefärbt wird. Auch kommt sie in einigen anderen Holzarten vor. Die gelbe Farbe wird nicht durch Chlor zerstört. Eine Lösung des Kyanols in Aether bewirkt die gelbe Färbung auf Holz nicht, wenn nicht Salzsäure zugefügt wird; aber die Lösung der Kyanolsalze bringt sie um so stärker hervor, je stärker die mit dieser Base verbundene Säure ist, und Wärme erhöht die Farbe. Dieses ist ein Gegensatz zu dem Verhalten zum Chlorkalk, welcher von diesen Salzen nicht gelb wird; wenn die Base nicht im grofsen Ueberschufs vorhanden ist. Wenn zu einer Portion einer auf einer Porzellanscheibe eingetrockneten Lösung von Chlorkalk ein Tropfen eines Kyanolsalzes gesetzt wird, so entsteht ein gelber Fleck, von einer Kyanollösung aber ein blauer mit rosenrothen Flecken.

Kyanolsalze. Diese werden am besten erhalten, wenn die Säuren mit dieser im Ueberschufs zugesetzten Base gesättigt, und die Lösung freiwillig verdunstet wird. Sie reagiren sauer. Das *schwefelsaure Kyanol* erhält man in Gestalt einer weifsen, an der Luft unveränderlichen Salzmasse. Es erträgt +100°, ohne zersetzt zu werden; in höherer Temperatur aber wird es unter Entwickelung von Wasser, schwefliger Säure und schwef-

ligsaurem Ammoniak verkohlt. Das *salpetersaure Kyanol* krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich auch in feuchter Luft erhalten. Beim gelinden Erhitzen verpufft es, mit Hinterlassung einer kohligen Masse. Es löst sich leicht im Wasser, Alkohol und Aether. Wird die Lösung in Alkohol verdunstet, so hinterbleibt das Salz braun gefärbt. Durch Wiederauflösung in Wasser verschwindet diese Farbe wieder. Für sich allein erträgt das salpetersaure Kyanol eine Temperatur von +100°; aber es wird bei dieser Temperatur zersetzt, wenn ein Kupferoxydsalz zugegen ist, wobei die Masse schwarzgrün wird. Das *salzsaure Kyanol* krystallisirt leicht, und kann durch Sublimation gereinigt werden, wobei ein geringer kohliger Rückstand bleibt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. In Berührung mit einem salpetersauren Salze oder mit einem Kupferoxydsalze, wird es beim gelinden Erhitzen zersetzt. Es besteht aus 20,63 Salzsäure und 79,37 Kyanol. Das *oxalsaure Kyanol* krystallisirt aus Wasser in breiten Blättern, aus Alkohol in sternförmig gruppirten kurzen Nadeln. Es erträgt +100°, ohne zersetzt zu werden. Bei höherer Temperatur gibt es Wasser und Kyanol aus, worauf dann saures oxalsaures Kyanol sublimirt wird, obwohl etwas gelb gefärbt. Es ist weniger in Wasser, Alkohol und Aether löslich, als das Vorhergehende. Ein Gran oxalsaures Kyanol ist hinreichend, wenn es im Wasser aufgelöst wird, eine Fläche von 20 Quadratfuſs Tannenholz gelb zu färben. Das *essigsaure Kyanol* krystallisirt nicht, läſst sich aber leicht mit Wasser überdestilliren. Mit Kohlensäure verbindet sich das Kyanol nicht, sondern die Salze desselben werden durch kohlensaure Al-

kalien, unter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung von Kyanol, zersetzt.

Leukol. *Leukol.* Die Bereitung desselben ist oben bereits angegeben worden. Sein Name ist von λευκος, weiſs, hergeleitet worden, weil es keine gefärbte Reactionen hervorbringt. Es ist nicht so studirt worden, wie das vorhergehende Kyanol. Es bildet eine ölartige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welcher durch Sättigung mit Säuren verschwindet. Es gibt, besonders mit Oxalsäure, ein schön krystallisirtes Salz.

Pyrrol. *Pyrrol* ist ebenfalls ein, etwas basischer, ölartiger Körper. Seine Isolirung ist besonders schwierig. Man erhält ihn aus Steinkohlenöl kaum rein, ungeachtet seine Gegenwart mit Reactionsmitteln dargethan werden kann. Runge erhielt es, obwohl nur in sehr kleinen Mengen, auf folgende Weise: Man befreit den Knochenspiritus durch Filtration von Oel, bringt ihn in eine Flasche und zersetzt ihn durch Schwefelsäure. Das Kohlensäuregas, was dabei fortgeht, fängt man entweder in kaustischer Kalilauge oder in Kalkmilch auf. Das Pyrrol dunstet mit der Kohlensäure weg und löst sich in der Flüssigkeit auf, woraus es durch Destillation erhalten werden kann, obwohl im Wasser aufgelöst, welches einen Rübengeruch besitzt. Das Destillat wird mit Salzsäure gesättigt und umdestillirt, wobei man eine farblose Flüssigkeit erhält, welche salzsaures Pyrrol ist. Aus dieser wird das Pyrrol durch Destillation mit kaustischem Kali abgeschieden.

Die unvollkommene Beschreibung, welche bis jetzt darüber mitgetheilt worden, enthält: daſs das Pyrrol in seinem reinen Zustande gasförmig ist und wie Märksche Rüben riecht. Es zeigt eine eigen-

thümliche characteristische Reaction, welche darin besteht, daſs ein Tannenholzspahn, welcher mit Salzsäure befeuchtet und in einer Flasche über einer pyrrolhaltigen Flüssigkeit aufgehängt ist, davon dunkelpurpurroth gefärbt wird, welche Farbe durch Chlor nicht zerstört wird. Papier und Leinen werden unter gleichen Umständen nicht gefärbt, und es ist nicht die Faser, sondern dieselbe im Holze enthaltende Substanz, welche mit Kyanol die gelbe Farbe gibt, die hier Ursache der Färbung ist. Die Gegenwart desselben im Steinkohlenöl entdeckt man, wenn das Oel mit ein wenig Salzsäure geschüttelt, und diese Säure hierauf auf einen Spahn von Tannenholz gestrichen wird, wodurch dieser sogleich hochroth gefärbt wird. Auch wird das Pyrrol schön hochroth durch Salpetersäure gefärbt.

Karbolsäure.

Karbolsäure. Diese Säure wird erhalten, wenn 12 Theile Steinkohlenöl, 2 Theile Kalk und 50 Theile Wasser, nach Art der angeführten Bereitung des Kyanols, zusammen oft durchgeschüttelt und sich überlassen bleiben. Hierbei nimmt der Kalk die Karbolsäure auf, von dem sie durch Salzsäure abgeschieden wird, indem sie als braunes Oel dann aus der Flüssigkeit niederfällt. Sie wird mit Wasser gewaschen und mit Wasser aufs Neue destillirt. Wenn etwa $\frac{1}{3}$ von dem Oel übergegangen ist, wird die Destillation beendet. Das Uebergegangene ist ziemlich reine Karbolsäure, und das in der Retorte Zurückgebliebene enthält andere Oele. Das Destillat wird mit so viel Wasser vermischt, bis darin das Oel aufgelöst ist, und die erhaltene Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der entstandene, dem Chlorsilber ähnliche, käseartige Niederschlag ist basisch karbolsaures Bleioxyd; man wäscht ihn mit Wasser und destillirt ihn mit einer für das

Bleioxyd äquivalenten und mit ein wenig Wasser verdünnten Schwefelsäure. Anfänglich geht ein milchiges Gemisch von Karbolsäure und Wasser über, worauf die reine Karbolsäure in ölartigen Tropfen folgt, die man für sich aufsammelt.

Man braucht selbst nicht mit basisch essigsaurem Bleioxyd zu fällen, indem dabei beabsichtigt wird, die Karbolsäure von Kreosot zu trennen, und solches, nach Runge, in dem Steinkohlenöl nicht enthalten sein soll. Man destillirt das oben erwähnte erste Drittheil nur noch einmal mit Wasser, und rectificirt es hierauf mit Zusatz von 5 Procent Kalihydrat, wobei zuerst ein milchiges Gemisch von Karbolsäure und Wasser übergeht, und hierauf reine Karbolsäure, die man besonders auffängt. Die Karbolsäure ist nun eine ölartige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Oft erhält man sie, aus unbekannter Veranlassung, in 2 Zoll langen, durchscheinenden Nadeln, welche bei +15° nicht schmelzen, aber diese Säure wird in verschlossenen Flaschen, aus unbekannten Ursachen, wieder flüssig. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch, welcher im verdünnten Zustande mit Bibergeil *) Aehnlichkeit hat. Ihr Geschmack ist höchst brennend und fressend. Auf der Haut bewirkt sie ein brennendes Gefühl, und die damit betupfte Stelle wird durch Befeuchten mit Wasser weifs und aufgeschwollen. Nach einigen Tagen fällt die Epider-

---

*) Bley (Annal. der Pharm. IX. 294.) gibt an, dafs man durch Destillation der Braunkohlen von Preufslitz neben einem kreosothaltigen Oele ein weiches Harz erhalte, welches einen dem Bibergeil vollkommen ähnlichen Geruch besitzt. Es wäre möglich, dafs dieser von einer Verbindung der Karbolsäure herrührt, obgleich zugegeben werden mufs, dafs ein schwacher Geruch von Kreosot ebenfalls an Bibergeil erinnert.

mis ab. Ihre Dämpfe beschweren weder die Lungen noch Augen. Die Karbolsäure hat ein spec. Gewicht von 1,062 bei +20°. Sie kocht bei +197°,5. Sie ist entzündbar, und brennt mit stark rufsender, gelber Flamme. Sie macht auf Papier Fettflecke, die aber allmälig wieder verschwinden. Sie röthet nicht Lackmus. Zeigt sie eine saure Reaction, so enthält sie Essigsäure. Die Karbolsäure ist auflöslich im Wasser, aber bei +20° nehmen 100 Wasser nur 3,26 Karbolsäure auf. Durch Kochsalz kann ein Theil des Aufgelösten wieder ausgefällt werden. Mit Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Sie löst Schwefel mit gelber Farbe auf. Die in der Wärme gesättigte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer fast weifsen krystallinischen Masse. Chlor röthet dieselbe, wobei sie aber unter Entwickelung von Salzsäuregas verändert wird; durch Destillation wird sie zwar wieder farblos, ist aber nun eine andere Flüssigkeit. Jod löst sich in der Karbolsäure mit rothbrauner Farbe. In Schwefelsäure wird sie ohne Röthung und Schwärzung aufgelöst, und Wasser fällt sie daraus nicht. Wird die Lösung gekocht, so färbt sie sich blafsrosenroth. Durch Salpetersäure von 1,27 spec. Gewichte wird sie dunkelbraun, und beim Umschütteln bildet sich ein schwarzes Harz, welches sich aus einer rothen Flüssigkeit abscheidet. Mit Kalium verwandelt sie sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in karbolsaures Kali. Hiernach scheint sie chemisch gebundenes Wasser zu enthalten. Die Wirkung kann beim Schütteln leicht in Explosion übergehen. Eine eigenthümliche Reaction, welche dieser Säure angehört, besteht darin, dafs, wenn ein Tannenholzspahn in die Karbolsäure, oder in eine Lösung derselben in Wasser,

und hierauf in Salzsäure getaucht wird, derselbe sich beim Trocknen dunkelblau färbt, und daſs diese Farbe nicht durch Chlor zerstört wird.

Die *karbolsauren Salze* mit alkalischen Basen sind farblose, leichtlösliche, krystallisirende Verbindungen, die jedoch alkalisch reagiren. Alle karbolsauren Salze bringen auf Tannenholz, welches in Salzsäure oder Salpetersäure getaucht ist, jene blaue Farbe hervor, die nach einer halben oder ganzen Stunde ihre gröſste Schönheit erhält. Eine zu concentrirte Lösung der Salze gibt eine weniger schöne und mit Braun gemischte Farbe, wenn Salpetersäure angewandt wird. Die Karbolsäure treibt nicht die Kohlensäure aus. Das *karbolsaure Kali* wird durch Vermischen der Säure mit kaustischem Kali erhalten, oder wenn man Kalium in der Säure sich oxydiren läſst. Es krystallisirt beim Erkalten in feinen, weiſsen Nadeln. Es ist in Alkohol und Wasser löslich. Bei der trocknen Destillation wird ein groſser Theil der Säure unverändert abgeschieden. Das *karbolsaure Ammoniak* wird durch Sättigung der Säure mit Ammoniakgas erhalten. Es ist ein farbloses, flüchtiges Salz. Die *karbolsaure Kalkerde* wird durch Schütteln der Säure mit Kalkmilch dargestellt. Mit dieser Base gibt es ein neutrales und ein basisches, in Wasser lösliches Salz. In dem basischen Salze sind 100 Theile Säure mit 48,35 Kalkerde verbunden. Kohlensäure zersetzt zwar die Lösungen derselben, scheidet aber nicht alle Kalkerde aus. Wird die Lösung des basischen Salzes im Wasser in einem offenen Gefäſse gekocht, so entweicht Karbolsäure, während kohlensaure und überbasisch-karbolsaure Kalkerde niederfällt und sich an das Gefäſs fest ansetzt. Hierauf soll die Lösung das neutrale Salz enthalten.

Es wird beim Abdunsten in offenen Gefäſsen zersetzt. Die concentrirte Lösung des basischen Salzes wird durch Alkohol gefällt, wenn dieser 90 Procent enthält und hinreichend zugesetzt wird. Der Niederschlag ist ein überbasisches Salz, und in der Lösung bleibt ein saures Salz. Mit dem *Bleioxyde* bildet die Karbolsäure ein saures, ein neutrales und ein basisches Salz. Das neutrale Salz wird durch Eintröpfeln von basisch essigsaurem Bleioxyd in eine Lösung der Karbolsäure in Spiritus erhalten, wobei man mit Eintröpfeln so lange fortfährt, als der sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird, d. h. bis die Karbolsäure gerade gesättigt ist. Man übergibt dann die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wodurch eine wasserhaltige Mutterlauge von neutralem essigsauren Bleioxyd, und ein leicht abzuscheidendes Oel erhalten wird, welches letztere das neutrale karbolsaure Bleioxyd ist. Von Alkohol wird es wieder aufgelöst, und durch Verdunstung daraus wieder erhalten; durch Wasser aber wird es zersetzt. Das Wasser nimmt nämlich fast bleifreie Karbolsäure auf, und scheidet ein weiſses basisches Salz ab. Das saure Salz wird erhalten, wenn man das basische Salz in einem Ueberschuſs von Karbolsäure auflöst. Dieses wird an der Luft nicht zersetzt, sondern trocknet zu einem glänzenden Firniſs ein, der völlig in Alkohol löslich ist, der aber von Wasser mit Hinterlassung von basischem Salze zersetzt wird. Durch Fällung einer Lösung der Karbolsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd wird das basische Salz erhalten. Es bildet einen weiſsen, käseartigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen zu einem weiſsen Pulver eintrocknet. Bei +138° färbt es sich gelblich, und schmilzt bei +200° zu einer schwarzgrauen, glänzenden Masse. Bei noch

stärkerer Hitze destillirt ein wenig zersetzte Karbolsäure, mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Das bei +200° geschmolzene Salz enthält 65,08 Bleioxyd und 34,92 Karbolsäure.

Die Karbolsäure verhält sich zu mehreren organischen Substanzen auf eine eigenthümliche Art. Sie löst bei +100° ein wenig Indigblau auf, und dieses wird in der Auflösung nach einigen Tagen durch Einfluſs der Luft und des Lichts gebleicht. Alkohol fällt aus der Lösung den Farbstoff nicht, wenn nicht sehr viel zugesetzt wird. Mischt man die Lösung mit Aether, so verliert sie schon in ein Paar Stunden ihre Farbe. Caoutchouc schwellt weder darin auf, noch wird es darin aufgelöst, auch nicht beim Kochen. Bernstein wird zu einem sehr geringen Theile, Colophonium aber und Copal werden dagegen vollständig und leicht aufgelöst. Karbolsäure zu Alkohol gesetzt, macht Copal darin löslich, aber die Lösung hinterläſst ihn beim Eintrocknen als eine weiche und zu Firnissen nicht anwendbare Masse. Die in Wasser gelöste Karbolsäure ist für Pflanzen und Thiere schädlich. Ein Blutegel wird darin weiſs und stirbt innerhalb einigen Minuten. Eine concentrirte Lösung von Leim wird durch eine Lösung der Karbolsäure gefällt, anfänglich löst sich der Niederschlag wieder auf, aber am Ende scheidet sich der Leim in weiſsen Flocken ab. Trockner Leim schwellt nicht darin auf, sondern verwandelt sich in eine weiſse, zähe, klebrige Masse, welche mit Wasser zu einem Brei angerührt werden kann, sich aber weder in kaltem noch heiſsem Wasser auflöst. Sie läſst sich schmelzen und riecht dabei nach Karbolsäure, gelatinirt hierauf aber nicht, sondern ist zuerst fadenziehend, und trocknet sodann zu einer harten Masse ein,

welche aus Leim und Karbolsäure besteht. Eiweifsstoff wird durch Karbolsäure coagulirt, auch wenn eine Lösung nicht mehr als 1 Procent davon enthält. Das Coagulum ist in einem Ueberschufs von Eiweifsstoff löslich. Milch gerinnt davon nicht, aber es scheiden sich einige Flocken daraus ab. Eine aufgequollene Haut wird in einer Lösung der Karbolsäure in Wasser nicht gegerbt, aber die Haut fault nachher nicht mehr. Faule thierische Substanzen verlieren ihren stinkenden Geruch dadurch auf der Stelle. Die fleischigen Theile ziehen sich zusammen und erhärten. In allen diesen Fällen vereinigt sich die Karbolsäure mit den thierischen Substanzen, und die Gegenwart derselben darin kann mittelst Salpetersäure erkannt werden, welche damit sogleich die rothe Farbe hervorbringt, in welche die Karbolsäure durch diese Säure verwandelt wird.

Rosolsäure und Brunolsäure.

Der Rückstand, welcher bei der Bereitung der Karbolsäure (S. 417.), nach Abdestillirung bis zur Hälfte, in der Retorte zurückbleibt, ist schwarz, zähe, und besteht aus zwei Säuren, welche Runge *Rosolsäure* und *Brunolsäure* genannt hat. Der Rückstand wird mit Wasser gekocht, so lange noch der Geruch nach Karbolsäure beobachtet wird, hierauf in sehr wenig Spiritus aufgelöst, und diese Lösung mit Kalkmilch vermischt. Hierbei erhält man eine schöne rosenrothe Lösung, welche rosolsaurer Kalk ist, und eine braune Fällung, welche brunolsaurer Kalk ist. Aus der rothen Lösung wird die Rosolsäure durch Essigsäure ausgeschieden und wiederum mit Kalkmilch verbunden, wobei sich noch ein wenig brunolsaurer Kalk abscheidet. Dieses mufs noch mehrere Male wiederholt werden, bis bei einer neuen Lösung kein brunolsaurer Kalk

mehr abgeschieden wird. Sodann fällt man sie mit Essigsäure, wäscht sie ab, und löst sie in Alkohol auf; beim Verdunsten desselben hinterbleibt sie in Gestalt einer festen, glasartigen, harten, orangerothen Masse. Sie verhält sich wie ein wahres Pigment, und gibt mit richtigen Beizmitteln Farbe und Lack, welche in der Schönheit mit denen von Safflor, Cochenille und Krapp wetteifern.

Die brunolsaure Kalkerde wird mit Salzsäure zersetzt. Die Brunolsäure bedarf mehrere Male mit Kalk verbunden und durch Salzsäure wieder ausgeschieden zu werden, um die Rosolsäure davon zu scheiden, die jedesmal von der Kalkmilch ausgezogen wird, bis diese zuletzt sich nicht mehr färbt. Die Brunolsäure wird dann in kaustischer Natronlauge aufgelöst, durch Salzsäure wieder gefällt und in Alkohol gelöst; nach Verdunstung des Alkohols hinterbleibt sie dann als eine asphaltähnliche, glasige, glänzende Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben läfst. Die Verbindungen derselben mit Salzbasen sind braun, und die meisten unlöslich.

Reichenbach *) hat zu beweisen gesucht, dafs mehrere von diesen Körpern keine andere wären, als welche er bereits in den Destillationsproducten von Holz entdeckt habe. Die Karbolsäure soll z. B. nichts anders als Kreosot sein. Runge **) hat sich gegen Reichenbach's Einwurf vertheidigt. Für den, welcher beiderlei Destillationsproducte nicht unmittelbar vergleichen kann, ist es unmöglich, sichere Ueberzeugung darüber zu erhalten. So viel scheint doch wahr, dafs wenn

---

*) Poggend. Annal. XXXI. 497.

**) A. a. O. XXXII. 328.

die Angaben nicht fehlerhaft sind, so können Runge's und Reichenbach's Producte wohl nicht identisch sein.

Essiggeist.

Dumas *) gibt an, dafs die Verbindung, welche durch Einleiten von Chlorgas in wasserfreien Essiggeist erhalten wird, und welche bereits von Liebig untersucht und analysirt worden ist (Jahresbericht 1833), auf die Weise gebildet werde, dafs 2 Atome Chlor aus der Flüssigkeit 2 Atome Wasserstoff aufnehmen und damit als Salzsäure fortgehen, während diese 2 Atome Wasserstoff von 2 anderen Atomen Chlor ersetzt werden, die mit der Flüssigkeit verbunden bleiben. Es ist dieses eine Substitution, als hätte der Essiggeist aus $C^3H^4O + H^2$ bestanden, und wäre nun durch Vertauschung des letzten Gliedes in $C^3H^4O + Cl^2$ verwandelt worden.

Benzinschwefelsäure.

In dem vorhergehenden Jahresberichte führte ich an, dafs Mitscherlich eine eigenthümliche Säure hervorgebracht habe, die von ihm *Benzinschwefelsäure* genannt worden ist. Ueber dieselbe sind nun von Mitscherlich **) nähere Details mitgetheilt worden. Sie wird erhalten, wenn man Benzin mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt; dabei erzeugen sich jedoch noch zwei andere Körper, welche ich hier auch anführen werde. Man setzt zu wasserfreier Schwefelsäure Benzin in kleinen Portionen, so lange die Säure noch etwas aufnimmt, oder bis das Ganze in eine zähe Flüssigkeit verwandelt ist, dessen eigentliche Natur noch nicht bestimmt ist, aus welcher aber Wasser folgende drei Verbindungen abscheidet:

---

*) Dumas, Traité de Chimie appliquée aux arts, V. 182.

**) Poggend. Annal. XXXI. 283., XXXII. 227.

Sulfobenzid.

1. *Sulfobenzid.* Mischt man die zähe Flüssigkeit mit wenig Wasser, so löst sie sich darin auf; setzt man aber viel Wasser zu dieser Lösung, so scheidet sich daraus eine krystallinische Substanz aus, welche etwa 5 bis 6 Procent des angewandten Benzins beträgt. Sie ist schwerlöslich in Wasser, und kann daher damit gewaschen werden, um anhängende Säure abzutrennen. Durch Auflösung in Aether und freiwillige Verdunstung erhält man sie in deutlichen Krystallen. Das Sulfobenzid besitzt folgende Eigenschaften: Es ist ohne Farbe und Geruch, schmilzt bei +100°, geräth bei noch höherer Temperatur (zwischen dem Kochpunkte des Schwefels und Quecksilbers) ins Kochen, und sublimirt unverändert. Es wird von concentrirten Säuren aufgelöst, aber Wasser fällt es daraus wieder aus. Mit Alkalien vereinigt es sich nicht. Es ist nicht besonders brennbar, so daſs es über Salpeter und chlorsaures Kali abdestillirt werden kann. Wirft man es aber auf die geschmolzenen und Sauerstoff entwickelnden Salze, so entsteht eine detonirende Verbrennung desselben. Durch Chlor und Brom wird es bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht verändert, wird es aber in den Gasen derselben gekocht, so wird es zersetzt, wobei Chlor oder Brombenzin gebildet werden. Mitscherlich fand diese Substanz in folgender Art zusammengesetzt:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff	66,42	12
Wasserstoff	4,52	10
Schwefel	14,57	1
Sauerstoff	14,49	2.

Diese Zusammensetzung kann also durch $C^{12}H^{10}+\ddot{S}$, oder als eine Verbindung von 1 Atom

schwefliger Säure mit 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs $=C^{12}H^{10}$ vorgestellt werden. Da dieser Kohlenwasserstoff, welcher für sich aber noch nicht dargestellt worden ist, eine Menge Verbindungen, welche jetzt zu erwähnen sind, eingeht, so wurde dafür der Name *Benzid* vorgeschlagen. Bei der Bildung des Sulfobenzids liegt es vor Augen, daſs dabei 2 Atome Schwefelsäure auf 1 Atom Benzin eingewirkt haben, und zwar auf die Weise, daſs das eine Atom in wasserhaltige Säure übergeht, und das andere Atom 1 Atom Sauerstoff abgibt, welches mit 2 Atomen Wasserstoff des Benzins zu Wasser zusammentritt.

2. *Benzinschwefelsäure*. Sättigt man die Lösung in Wasser, woraus das Sulfobenzid abgeschieden worden ist, mit kohlensaurer Baryterde, so scheidet sich alle freie Schwefelsäure dadurch aus, und man erhält ein lösliches Barytsalz. Dieses wird dann durch schwefelsaures Kupferoxyd genau zersetzt, wobei man schwefelsaure Baryterde erhält, und in der Lösung bleiben zwei Kupfersalze zurück, wovon das eine nach hinreichender Concentrirung auskrystallisirt, das andere aber, welches in der Mutterlauge zurückbleibt, fällt bei fortgesetzter Concentrirung als Pulver nieder. Das krystallisirte Salz enthält die Säure, welche *Benzinschwefelsäure* genannt worden ist. Mitscherlich gibt noch eine andere, weniger kostbare Bereitungsmethode des krystallisirten Kupfersalzes an. Man löst das Benzin in rauchender Nordhäuser Schwefelsäure auf, so lange die Säure davon noch aufnimmt, wobei man das Gemisch öfters abkühlt, so daſs es sich nicht zu stark erhitzt. Wenn die Säure mit Benzin gesättigt ist, tropft man sie in Wasser, wobei sich etwa 1 bis 2 Procent Sulfobenzid vom Gewichte

des Benzins abscheiden; die saure Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, genau mit schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Man kann die Flüssigkeit freiwillig zur Trockne verdunsten lassen, und erhält jenes Salz bis auf den letzten Tropfen. Dieses Salz wird dann im Wasser aufgelöst, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit zur Syrups-Consistenz verdunstet, woraus die Säure dann in Krystallen anschiefst. Die Säure erträgt keine höhere Temperatur, ohne zersetzt zu werden, aber die neutralen Salze halten eine Temperatur von +200° aus, ohne nach Wiederauflösung durch Barytsalze getrübt zu werden. Mitscherlich hat das Kupferoxydsalz dieser Säure analysirt, und gefunden, dafs darin 1 Atom Kupferoxyd mit 12 Atomen Kohlenstoff, 10 Atomen Wasserstoff, 2 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerstoff verbunden ist, was auf 100 Theile der Säure beträgt:

		Atome.
Kohlenstoff	48,739	12
Wasserstoff	3,315	10
Schwefel	21,378	2
Sauerstoff	26,568	5.

Das Atomgewicht derselben ist 1881,978, und die Sättigungs-Capacität ist =5,314, oder $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts. Diese Zusammensetzung stimmt mit 1 Atom Benzid und 1 Atom Unterschwefelsäure $=C^{12}H^{10}+\dddot{S}$ überein, obwohl sie auch noch auf eine andere und vielleicht richtigere Weise repräsentirt werden kann, nämlich als 1 Atom Sulfobenzid und 1 Atom Schwefelsäure $=C^{12}H^{10}\ddot{S}+\dddot{S}$, was in der krystallisirten Säure 1 Atom wasserhaltige Schwefelsäure, und in den Salzen derselben

1 Atom

1 Atom von einer schwefelsauren Base gibt. Diese Zusammensetzungsart hat ferner auch noch das für sich, dafs das unter Beihülfe von Wärme in concentrirter Schwefelsäure aufgelöste Sulfobenzid sich wirklich in Benzinschwefelsäure verwandelt.

Wie man auch diese Säure zusammengesetzt betrachten mag, so ist dafür der Name Benzinschwefelsäure wohl nicht beizubehalten, da sie kein Benzin enthält. Sie mufs entweder *Benzidunterschwefelsäure* oder *Sulfobenzidschwefelsäure* genannt werden, wenn man correct in der Bezeichnung verfahren will. Will man keine grofse Veränderung mit dem von Mitscherlich gewählten Namen vornehmen, so kann sie wenigstens *Benzidschwefelsäure* genannt werden.

Die Salze dieser Säure sind nicht weiter untersucht und beschrieben, als dafs sie mit Kali, Natron, Ammoniak, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Silberoxyd krystallisirbare Verbindungen eingehen.

3. Die Säure des pulverförmigen Salzes ist noch nicht untersucht worden, obwohl die Kenntnifs derselben für die Erklärung der wechselseitigen Einwirkung der Schwefelsäure und des Benzins sehr wichtig sein würde, in sofern es scheint, als wäre die Säure des pulverförmigen Salzes das reichlichste Product derselben.

Nitrobenzid.

Mitscherlich hat mehrere Verbindungen entdeckt, welche durch Einwirkung anderer Körper auf Benzin entstehen. Er hat gefunden, dafs die höchst concentrirte reine Salpetersäure nicht auf das Benzin wirkt, dafs aber das Verhalten der rothen rauchenden Salpetersäure ein ganz anderes ist. Zwischen dieser und dem Benzin entsteht eine so heftige Einwirkung, dafs sich das Gemisch sehr

stark erhitzt. Diese Einwirkung begi
nicht eher, als bis die Säure gelinde e
den ist; worauf man ihr das Benzin in k
tionen zusetzt. Dabei bildet sich eine ne
dung, welche sich in der Säure auflöst,
Erkalten daraus in Gestalt eines Oeles
den wird und auf der Oberfläche der
schwimmt. Noch mehr erhält man die
die Säure mit Wasser vermischt wird,
Abgeschiedene zu Boden sinkt, weil es
schwerer ist, als die verdünnte Säure.
wird nun mit Wasser geschüttelt und
Es ist von Mitscherlich *Nitrobenz*
worden (*). Es bildet eine gelbe Flüs
einen intensiv süfsen Geschmack, und ei
thümlichen, zwischen Zimmt- und Bitterm
lenden Geruch besitzt. Das spec. Gewi
ben ist =1,209 bei +15°. Ihr Koc
=+213°. Das spec. Gewicht des Ga
bei verschiedenen Versuchen zwischen 4,
Es geht bei der Destillation über, ohne
Geringsten zersetzt zu werden. Bis zu
gekühlt, fängt es an in Nadeln zu kry
Es ist im Wasser fast ganz unlöslich,
aber in allen Verhältnissen mit Alkohol
mischen. In gelinde erwärmten verdünnt
löst es sich auf, wird aber durch Was
wieder abgeschieden. Ueber Salpetersäu
was verdünnte Schwefelsäure kann es
werden. Concentrirte Schwefelsäure, der
färbt sich dunkel und entwickelt schw
Gas. Chlor und Brom wirken bei ge
Lufttemperatur nicht darauf. Kali- und

(*) Poggend. Annal. XXXI. 625.

hydrat wirken nicht darauf, und es kann darüber unverändert abdestillirt werden. Das damit gelinde erwärmte Kalium bewirkt eine Explosion, wobei das Gefäfs zertrümmert wird. Mitscherlich hat es in folgender Art zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	58,53	12	58,93
Wasserstoff	4,08	10	4,01
Stickstoff	11,20	2	11,37
Sauerstoff	25,99	4	25,69.

Das Atom desselben wiegt = 1556,84. Vergleicht man diese Zusammensetzung mit dem spec. Gewichte desselben in Gasform, so findet man, dafs das Gas 1 Volum Sauerstoffgas, $\frac{1}{2}$ Volum Stickstoffgas, $2\frac{1}{2}$ Volume Wasserstoffgas und 3 Volume Kohlenstoffgas zu 1 verdichtet enthält, und dafs das danach berechnete spec. Gewicht 4,294 ist. Es kann als eine Verbindung von 1 Atom Benzid und 1 Atom Stickstoffoxyd, welches aus 2 Atomen Stickstoff und 4 Atomen Sauerstoff besteht, also nach der Formel $C^{12}H^{10} + \ddot{N}$ zusammengesetzt betrachtet werden. Bei einem solchen Sauerstoffgehalt ist es schwer zu begreifen, wie diese Verbindung sich so indifferent gegen Alkalien verhält. Da der süfse Geschmack auf die Zusammensetzung einer ätherartigen Flüssigkeit hindeutet, so könnte man es für eine ätherartige Verbindung der salpetrigen Säure mit einem Oxyd des Benzids $= C^{12}H^{10}O + \dddot{N}$ halten. Dieses ist die Formel für den salpetrigsauren Weinäther, zu welcher 8 Atome Kohlenstoff hinzugefügt sind.

Stickstoffbenzid.

Mitscherlich hat noch einen hierhergehörigen Körper entdeckt, welchen er *Stickstoffbenzid*

genannt hat *). Wird das Nitrobenzid in Alkohol aufgelöst, und diese Auflösung mit einer Lösung von Kali vermischt, und das Gemisch gelinde erwärmt, so entsteht eine heftige wechselseitige Einwirkung; es wird ein Kalisalz gebildet, welches nicht Salpetersäure enthält, dessen Säure aber noch nicht untersucht worden ist. Ueberschuſs von Kali übt keine Wirkung auf das Neugebildete aus. Die Flüssigkeit besitzt eine rothe Farbe. Unterwirft man sie der Destillation, so geht zuerst Alkohol über, und gegen das Ende ein rother Körper, welcher in groſsen Krystallen erstarrt, die man auf Flieſspapier legt, um sie von der zugleich mit übergegangenen Flüssigkeit zu befreien. Löst man sie jetzt in Aether, und überläſst die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man sehr gut ausgebildete Krystalle, welche Stickstoffbenzid sind. Dieser Körper ist unlöslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser färbt sich aber davon gelb und trübt sich beim Erkalten. In Alkohol und Aether löst er sich leicht, und hinterbleibt nach deren Verdunstung krystallisirt. Sein Schmelzpunkt ist bei +65°, sein Kochpunkt bei +193°, und destillirt unverändert über; leitet man aber sein Gas durch ein glühendes Rohr, so wird es zersetzt. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure gibt es eine Lösung, woraus es durch Wasser gefällt wird. Wird die Lösung in Schwefelsäure erhitzt, so findet Verkohlung und Entwickelung von schwefliger Säure statt. Die Zusammensetzung wurde gefunden, wie folgt:

---

*) Poggend. Annal. XXXII. 225.

		Atome.
Kohlenstoff	79,30	12
Wasserstoff	5,30	10
Stickstoff	15,40	2.

Das Atom desselben wiegt hiernach =1156,678. Wir finden also, dafs das Benzid oder $C^{12}H^{10}$ die ganze Reihe durch dieselbe Rolle spielt; so finden wir es verbunden mit 1 Doppelatom Stickstoff, mit 1 Atom schwefliger Säure, mit 1 Atom Unterschwefelsäure und, wenn ich so sagen darf, mit 1 Atom Untersalpetersäure. Inzwischen ist die Austauschung oder Substitution einfacher Körper (in diesem Falle des Stickstoffs) gegen oxydirte ein nicht gewöhnliches Verhalten. Legt man aber die beim Nitrobenzid angeführte Zusammensetzung zu Grunde, nach welcher es ein Oxyd von Benzid $=C^{12}H^{10}O$ gibt, so ergibt sich, dafs dieses Atom Sauerstoff gegen 1 Doppelatom, d. i. ein Aequivalent, Stickstoff ausgetauscht wird. Dann ist das Nitrobenzid = salpetrigsaures Benzidoxyd, das Sulfobenzid = unterschwefligsaures Benzidoxyd, und es gehören diese Körper zu der Klasse der Aetherarten. Inzwischen mufs ich hinzufügen, dafs alles dieses nichts Anderes enthält, als eine Vorstellungsweise, wie die auf den ersten Blick ungewöhnliche Natur dieser Körper Uebereinstimmung und Analogie mit Körpern finden werde, welche wir als von uns bereits erkannt betrachten.

Benzin mit Chlor.

Mitscherlich *) hat später gefunden, dafs wenn man Benzin mit Chlorgas dem Sonnenlichte aussetzt, das Chlorgas absorbirt werde, wobei sich in dem Gefäfse ein Rauch bildet, und eine krystal-

*) Lehrbuch der Chemie von Mitscherlich. I. 667. 2te Auflage.

linische Verbindung darin absetzt. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, und kann daraus durch deren Verdunstung in deutlichen Krystallen erhalten werden. Sie schmilzt in heifsem Wasser, und erstarrt ungefähr bei +50°. Bei +150° geräth sie ins Kochen, entwickelt ein wenig Salzsäuregas, destillirt aber gröfstentheils unverändert und ohne Rückstand über. Durch Vermischung mit Kalkerde wird sie bei der Destillation theilweise zersetzt, das nicht Zersetzte krystallisirt, und das Zersetzte erhält sich flüssig. Peligot *) hat gefunden, dafs das Benzin noch mit mehr Chlor verbunden werden kann, wobei Chlorwasserstoffsäure abgeschieden und eine gelbe zähe Masse gebildet wird. Diese Masse enthält Krystalle von Chlorbenzin eingemischt, von denen sie durch ein wenig warmen Alkohol ausgezogen werden kann, indem dabei die Krystalle zurückbleiben. Die gelbe Verbindung fand Peligot folgendermafsen zusammengesetzt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	25,50	1	25,16
Wasserstoff	2,06	1	2,06
Chlor	72,44	1	72,78.

Weil das Benzin in Gasform 3 Volume Kohlenstoff und 3 Volume Wasserstoff enthält, so setzt die Analyse voraus, dafs diese Verbindung aus 3 Volumen Chlor und 1 Volum Benzingas gebildet werde.

Benzon. Peligot **) hat ferner gefunden, dafs der krystallisirte benzoësaure Kalk $= \dot{C}a\,\bar{B}z + \dot{H}$, durch

*) Annales de Ch. et de Ph. LV. 66.

**) A. a. O. pag. 59.

trockne Destillation bei ungefähr +300° ein braunes, ölartiges Liquidum gibt und kohlensauren Kalk zurückläfst. Wird dieses ölartige Liquidum aufs Neue destillirt, so gibt es Benzin; nachdem aber dieses überdestillirt ist, wird der Kochpunkt bis zu +250° erhöht, und dann geht ein ölartiges Liquidum über. Dieses Liquidum hat er *Benzon* genannt. Es enthält einen krystallisirten Kohlenwasserstoff aufgelöst, nämlich Naphthalin ($=C^5H^4$), welcher sich bei einer anhaltenden Aussetzung einer Temperatur von −20° absetzt. Das Benzon wird dann abgenommen und ist nun rein. Es ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches jedoch schwierig von einem Stich ins Gelbe befreit werden kann. Der Geruch ist unangenehm und etwas brenzlich. Es kocht bei +250° und destillirt unverändert über. Es wird durch Schwefelsäure, aber nicht durch Salpetersäure zersetzt. Es verbindet sich nicht mit Kalihydrat. Es absorbirt Chlor unter Bildung von Salzsäure und einer krystallinischen Verbindung. Peligot fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	87,1 — 87,6	13	86,5
Wasserstoff	5,6 — 5,7	10	5,4
Sauerstoff	7,3 — 6,7	1	8,1.

Die Abweichungen in dem berechneten Resultate von dem Gefundenen, welche z. B. beim Kohlenstoffgehalt von 0,6 bis zu 0,9 Procent steigen, sind gröfser als man erwarten mufs. Aber es können diese von einem Rückhalte von Naphthalin herrühren, welches nach der von Peligot angewandten Methode unmöglich vollständig davon getrennt worden sein kann. Dieser Körper ist also $=C^{13}H^{10}O$. Mit einem Atom Kohlenstoff weni-

ger würde es Benzid, und mit 1 Atom mehr würde es der erste Oxydationsgrad des Radikals der Benzoësäure sein. Es kann als eine Verbindung von 1 Atom Benzid und 1 Atom Kohlenoxyd $= C^{12} H^{10} + C$ betrachtet werden. Daher hat Mitscherlich diese Substanz *Carbobenzid* genannt. Die Richtigkeit der angegebenen Zusammensetzung hat Peligot noch durch den Umstand zu beweisen gesucht, daſs, wenn man völlig wasserfreies und neutrales benzoësaures Salz anwendet, 1 Atom Kohlensäure mit der Base verbunden zurückbleibt, und daſs, wenn man 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff von $C^{14} H^{10} O^3$ abzieht, man $C^{13} H^{10} O$ übrig behält, welches die Formel des Benzons ist.

Das Verhältniſs mit diesen Destillationsproducten ist keineswegs erörtert worden. Peligot hatte nämlich ein wasserhaltiges Salz zu seiner Destillation angewandt. Die erste Wirkung der Hitze dürfte also die Abscheidung eines Theils des Wassers zur Folge gehabt haben, worauf dann die Zersetzung in dem Gemisch von wasserfreiem und wasserhaltigem Salze folgte. Wird das wasserhaltige Salz zersetzt, so bildet die Hälfte der Säure und das Krystallwasser kohlensauren Kalk und Benzin. Wie die übrig bleibende Hälfte verändert wird, sieht man nicht ein, aber sie sublimirt nicht unverändert. Wenn aber das wasserfreie Salz zersetzt wird, so kann man nichts anderes als kohlensauren Kalk und Benzon erhalten. Aber man erhält dabei zugleich Naphthalin, und der zurückbleibende kohlensaure Kalk ist schwarz und enthält abgeschiedenen Kohlenstoff. Die Entstehung des Naphthalins erklärt Peligot so, daſs von 2 Atomen Benzon, welche 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff, das ist 1 Atom Kohlensäure, verlieren,

5 Atome Naphthalin entstehen. So lange jedoch bei dieser Operation nicht alle Producte bestimmt worden sind, als Kohle in dem zurückbleibenden kohlensauren Kalk, Kohlensäuregas, und vielleicht auch Kohlenoxydgas, was fortgeht, weil viel mehr Kohle aus den Verbindungen verschwindet, als der Kalk als Kohlensäure aufnehmen kann, und endlich Wasser, welches das Destillat begleitet, kann der Verlauf der Operation nicht als richtig erkannt angesehen werden.

Naphthalin.

Mitscherlich *) hat das Naphthalin einer neuen Analyse unterworfen. Das Resultat davon ist, dafs das Naphthalin aus 93,88 Kohlenstoff und 6,12 Sauerstoff $=C^5H^4$ besteht, oder so, wie es anfänglich von Faraday zusammengesetzt gefunden worden ist, und wie es am besten mit den Analysen der naphthalinschwefelsauren Salze übereinstimmt.

Chlornaphthalin.

Zu dem, was bereits im letzten Jahresberichte, p. 366., über die Verbindung des Chlors mit Naphthalin mitgetheilt worden ist, füge ich auch noch die folgende Angabe von Laurent **) hinzu. Derselbe hat zwei Verbindungen desselben entdeckt, eine feste $=C^5H^4+Cl^2$, und eine flüssige, welche bei der Destillation Salzsäure entwickelt und fest wird, und nach der Formel C^5H^3+Cl zusammengesetzt ist. Läfst man Chlorgas auf die letztere in der Kälte einwirken, so erhält man eine neue krystallisirte Verbindung $=C^5H^3+Cl^5$; läfst man aber das Chlor in der Wärme darauf einwirken, so entsteht eine andere, ebenfalls krystallisirte

---

*) Poggend. Annal. XXXIII. 336.

**) A. a. O. XXXI. 320.

Substanz, deren Zusammensetzung durch $C^5 H^2 + Cl^2$ ausgedrückt wird.

Läfst man Brom auf Naphthalin einwirken, so entweicht Bromwasserstoffsäure, und man erhält einen krystallisirten Körper, welcher $C^5 H^3 + Br$ ist. Giefst man einige Tropfen Brom auf $C^5 H^3 + Cl$, so wird die Hälfte des Chlors ausgetrieben, und es bildet sich eine weifse krystallinische Masse, welche nach der Formel $C^5 H^3 + Cl Br^2$ zusammengesetzt ist.

Folgende Pflanzenkörper sind zergliedert worden: die Kockelkörner von Pelletier und Couërbe [1]); die Wurzel der Valeriana officinalis von Trommsdorff d. Aelt. [2]); die Beeren von Rhus coriaria von Demselben [3]); Cardamomum minus von Demselben [4]); der Krapp von Elsafs und Avignon von Schlumberger [5]); die Rinde von Galipoea off. von Husband [6]); die Wurzel von Astragalus exscapus von Fleurot [7]); die Rinde von Prunus virginiana von Proctor [8]); die Wurzel von Cimicifuga racemosa von Tilghmann [9]); die Blätter von Morus alba von Lassaigne [10]); die Wurzel von Dictamnus albus von Herberger [11]); die Samen von Lolium temulentum von Bley [12]); die Blätter der Digitalis purpurea von Welding [13]); Apocynum cannabinum von Gris-

1) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 178. — 2) Annal. der Pharm. X. 218. — 3) A. a. O. pag. 328. — 4) A. a. O. XI. 25. — 5) Journ. für pract. Ch. II. 209. — 6) Journ. de Ch. medic. X. 334. — 7) A. a. O. pag. 656. — 8) A. a. O. pag. 674. — 9) A. a. O. pag. 676. — 10) A. a. O. pag. 676. — 11) Buchner's Repert. XLVIII. 1. — 12) A. a. O. pag. 169. — 13) Journ. de Pharm. XX. 98. —

com [1]); die Samen von Hibiscus habel-moschus von Bonatre [2]); Chenopodium foetidum von Creutzburg [3]); Parmelia parietina von Herberger [4]); die Früchte der Sicyos edulis von Ledannois [5]).

---

1) Journ. de Pharm. XX. 99. — 2) A. a. O. pag. 381. — 3) Kastner's Archiv für Chem. und Meteor. VII. 345. — 4) Buchner's Repert. XLVII. 179. — 5) Annal. der Pharm. XII. 341. —

Thierchemie.

Einfluſs der Electricität auf die Erscheinungen des thierischen Lebens.

Donné hat gezeigt, daſs, wenn der eine Leitungsdraht des electromagnetischen Multiplicators mit der Schleimhaut im Munde, und der andere auswendig mit der Haut in Berührung gebracht werden, eine Abweichung der Magnetnadel entsteht, welche Donné richtig davon herleitet, daſs die Flüssigkeit im Munde alkalisch, und die auf der Haut sauer ist. Matteuci *) hat dieses Factum aufgenommen, und sucht es aus einem electrochemischen Gegensatze zwischen der Schleimhaut und der äuſseren Haut zu erklären, als ursprüngliche Ursache der ungleichen Beschaffenheit der auf beiden abgesonderten Flüssigkeiten; eine Meinung, welche er mit mehreren am Magen und an der Leber bei Kaninchen angestellten Versuchen zu befestigen sucht, in Betreff welcher ich auf seine Abhandlung verweise, zumal da ich nicht glaube, daſs sie irgend ein für die Physiologie anwendbares Resultat liefern.

Wilson Philip **) hat zu zeigen gesucht, daſs der electrische Einfluſs des Nervensystems auf das arterielle Blut die Ursache der thierischen Wärme sei, und glaubt, daſs dieses durch folgenden Versuch dargethan werden könnte: In ein Wasserbad von $36\frac{2}{3}^{0}$ (98° F.) wurden zwei Tassen, die vorher bis zu derselben Temperatur erwärmt worden waren, eingesetzt, worin man das Blut aufsammelte,

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 440.

**) Froriep's Notizen, No. 919.

welches aus den Arterien eines lebenden Kaninchens ausflofs. In die eine Tasse leitete man die Poldrähte einer electrischen Batterie, die andere liefs man unberührt. So fand man, dafs in der Tasse, welche unter dem Einflusse der electrischen Batterie stand, die Temperatur des Bluts nach einer Minute von 97° F. auf 100° gestiegen, nach $1\frac{1}{4}$ Minuten auf 102°, worauf sie allmälig wieder sank, so dafs sie, ehe $3\frac{1}{2}$ Minuten, vom ersten Einfliefsen an gerechnet, verflossen waren, auf 98° gefallen war, worauf die Abkühlung weiter fortschritt. In der andern Tasse fiel die Temperatur so, dafs sie $\frac{1}{4}$ Minute nach dem Einfliefsen auf 96° gesunken war. Als auf dieselbe Weise das venöse Blut versucht wurde, zeigte sich keine Wärmeentwickelung. Wenn diese Beobachtungen richtig sind, so sind sie ohne Zweifel von grofsem Interesse; schwerlich möchten sie aber das beweisen, was Wilson Philip damit darzulegen beabsichtigt hat.

Marianini *) hat über den Einflufs der electrischen Ströme auf die Muskeln zahlreiche Versuche mitgetheilt, in welchen gezeigt wird, dafs sie durch den augenblicklichen Einflufs der electrischen Ströme, nachdem sie einige Zeit hindurch fortgesetzt werden, das Vermögen verlieren, dadurch in Bewegung gesetzt zu werden, welches sie aber wieder erlangen, wenn die Ströme in entgegengesetzter Richtung geleitet werden; aber nach einiger Zeit hören auch diese wieder auf zu wirken, worauf sie durch Umkehrung der Richtung aufs Neue wieder in Bewegung gesetzt werden, und es kann die Bewegung auf diese Weise so lange abwechselnd hervorgebracht werden, bis alle Lebenskraft darin er-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI, 387.

loschen ist. Marianini erklärt dieses Verhalten aus einer Anhäufung der Electricität in den Muskeln, welche durch die umgekehrte Richtung des Stromes zuerst aufgehoben wird, und dann in entgegengesetzter Ordnung vor sich geht. In Betreff aller Details muſs ich auf die Abhandlung verweisen.

Untersuchung des im Gehirn enthaltenen Fetts.

Couërbe *) hat mit dem im Gehirn enthaltenen Fett eine ausführliche Untersuchung vorgenommen. Bekanntlich hat man schon früher drei von einander trennbare Fettarten darin gefunden. Couërbe hat noch zwei daraus abgeschieden und untersucht, oder zusammen fünf besondere Arten. Und diesen hat er neue Namen gegeben. Was wir bisher pulverförmiges Gehirnstearin, Kühn's Myelokoniſs, nannten, nennt er Cérébrote, das blättrige Gehirnstearin Cholesterin, das rothe Oel, welches wir Gehirnelaïn nannten, Éléencéphol, und die beiden von ihm zuerst näher beobachteten gelben oder braunen Fettarten Céphalote und Stéaroconote.

Zur Abscheidung dieser Fettarten wird das zerriebene Gehirn zuerst mit Aether ausgezogen, so lange dieser noch etwas auflöst, wozu 4 Macerationen nöthig sind, sodann wird das Gehirn so lange mit kochendem wasserfreien Alkohol ausgezogen, bis neue Portionen Alkohol beim Erkalten sich nicht mehr trüben. Das von Alkohol Ausgeschiedene wird mit kaltem Aether gewaschen, welcher daraus blättriges Gehirnstearin oder Chlolesterin auszieht, und das Zurückbleibende ist dann Cérébrote. Durch Abdestillation des Alkohols scheidet sich noch mehr von diesen Fetten aus, die man dann mittelst Aether in gleicher Art in darin unlösliche Cérébrote und in Cholesterin, welches beim

*) Annales de Ch. et de Ph. LVI. 164.

Verdunsten des Aethers in Blättern auskrystallisirt, zerlegt. Die letzte Mutterlauge von Alkohol enthält noch etwas von den festen Fetten, gröſstentheils aber Gehirnelaïn, das Éléencéphol.

Um das Éléencéphol rein zu erhalten, bedient man sich der alkoholischen Mutterlauge, wenn sich daraus kein festes Fett mehr absetzt; nachdem man sie davon durch Leinen abfiltrirt hat, wobei sie getrübt durchgeht, setzt man ihr Aether zu, bis sie klar wird. Hierauf läſst man sie allmälig verdunsten; dabei bleiben die festen Fette in der ätherhaltigen Flüssigkeit zurück, während das Oel in Gestalt von rothen Tropfen zu Boden fällt, die abgeschieden werden können.

Die Lösung in Aether enthält hauptsächlich Cholesterin und Cérébrote. Der Aether wird gröſstentheils abdestillirt, worauf der Rückstand, an der Luft verdunstet, eine weiſse Masse zurückläſst. Aus dieser löst siedendheiſser Alkohol Cérébrote, Cholestérin und Éléencéphol, und hinterläſst ein festes gelbes Fett, welches Aehnlichkeit mit gelbem Wachs hat. Dieser Rückstand wird nun durch Aether zersetzt, welcher ein bräunliches Pulver, das Stéaroconote, ungelöst läſst, und durch Verdunstung ein schmutzig-gelbes Fett gibt, welches nie so hart wird, daſs es zu Pulver zerrieben werden kann, und das Céphalote ist.

Die in dem kochenden Alkohol aufgelösten Fette sind vorzüglich Cérébrote und Cholestérin, welche beide bei der Abkühlung des Alkohols in Pulverform niederfallen, während Éléencéphol aufgelöst verbleibt. Von den gefällten Fetten bleibt bei der Behandlung mit kaltem Aether Cérébrote ungelöst, weil dieses nur dann in Aether löslich ist, wenn Éléencéphol zugleich darin enthalten ist. Da-

gegen löst der Aether dabei das Cholestérin auf, und läfst es nach dem Verdunsten in Krystallen zurück. Nach dieser Mittheilung der zur Scheidung dieser Fettarten angewandten Operationsmethode, komme ich nun zur Beschreibung einer jeden Fettart.

Cérébrote. Cérébrote ist ein pulverförmiges, nicht schmelzbares und in Aether unlösliches Fett, welches nach dem Trocknen in gelinder Wärme zu Pulver zerrieben werden kann. Durch kaustische Alkalien kann es weder aufgelöst noch verseift werden. Es enthält in seiner Mischung sowohl Phosphor und Schwefel, welche mit Salpetersäure zu Säuren oxydirt werden können, als auch Stickstoff. Nach der darüber angestellten analytischen Untersuchung soll dieses Fett bestehen aus:

Kohlenstoff	67,818
Wasserstoff	11,100
Stickstoff	3,399
Schwefel	2,138
Phosphor	2,332
Sauerstoff	13,213.

Couërbe gibt als das Resultat wiederholter Versuche an, dafs das Cérébrote aus dem Gehirn von Wahnsinnigen unter übrigens unveränderter Mischung mehr Phosphor enthalte, nämlich von 3 zu 4½ Procent, dagegen das Cérébrote aus dem Gehirn von Blödsinnigen, oder durch hohes Alter abgestumpften Personen, weniger Phosphor enthalte, ungefähr nur 1 Procent oder darunter, und zieht daraus den allgemeinen Schlufs, dafs auf dem ungleichen Phosphorgehalt desselben Stumpfheit, grofse Geisteskraft oder die Ueberreizung, welche bei Rasenden statt findet, beruhen.

Céphalote. Céphalote ist ein gelbbraunes, festes Fett, welches

ches sich nicht in Wasser und Alkohol, aber in 25 Theilen kalten Aethers löst. Es erweicht in der Wärme, wird aber nicht flüssig, und ist nach dem Erkalten zähe, so dafs es wie Caoutschouc ausgezogen werden kann, und hat damit so grofse Aehnlichkeit, dafs man es animalisches Caoutchouc nennen könnte. Kochender Alkohol löst davon kaum bemerkbare Spuren auf. Schwefelsäure greift es erst beim Kochen an. Salpetersäure wirkt sehr langsam, auch wenn sie damit erhitzt wird; Königswasser greift es rascher an und löst es auf. Wasser fällt aus dieser Lösung ein farbloses, in Alkohol lösliches Fett. Das Céphalote wird von kaustischem Kali aufgelöst und verseift; es gibt gelbe, fette Säuren, welche durch eine angemessene Reinigung farblos erhalten werden. Er fand es so zusammengesetzt:

Kohlenstoff	66,362
Wasserstoff	10,034
Stickstoff	3,250
Phosphor	2,544
Schwefel	1,959
Sauerstoff	15,851.

Der Phosphorgehalt desselben ist nicht solchen Veränderungen unterworfen, wie der des vorhergehenden Fettes, doch ist er bei Tollen etwas gröfser als die angeführte Menge.

Stéaroconote.

Stéaroconote hat eine schmutzig-braune Farbe, ist ohne Geschmack, unschmelzbar, und in reinem Zustande unlöslich in Alkohol und Aether, auch in der Siedhitze; aber es löst sich auf in fetten und flüchtigen Oelen. Vermuthlich beruht seine Ausziehung mit Aether auf seiner Löslichkeit in Aether, wenn es sich in Verbindung mit den anderen Fet-

ten befindet. Es ist unlöslich im Wasser. Salpetersäure löst es in der Wärme auf, und wird die Lösung gekocht, so scheidet sich daraus ein weifses, saures Fett aus, welches mit kochendem Alkohol eine Lösung gibt, aus welcher es beim Erkalten in weifsen, glänzenden Blättern wieder niederfällt. Er fand es bestehend aus:

Kohlenstoff	59,832
Wasserstoff	9,352
Stickstoff	9,264
Phosphor	2,420
Schwefel	2,030
Sauerstoff	17,120.

Éléencéphol. Éléencéphol ist ein flüssiges, röthliches Oel, von unangenehmem Geschmack, und in allen Verhältnissen in Aether und fetten und flüchtigen Oelen löslich. In Alkohol ist es weit weniger löslich, als in Aether. Es löst auch die übrigen Fettarten des Gehirns auf. Seine Zusammensetzung soll vollkommen mit der von Céphalote übereinstimmen, so dafs Couërbe es damit für isomerisch erklärt.

Cholestérin. Cholestérin macht den gröfsten Theil der Fettarten im Gehirn aus. Couërbe sieht es als völlig identisch mit dem an, welches in Gallensteinen vorkommt. Es schmilzt bei +145°, erstarrt aber nicht eher wieder, bis es zu +115° abgekühlt ist. Berührt man es zwischen +120° und 115°, so erstarrt es augenblicklich. Couërbe fand darin 5,2 bis 5,4 Procent chemisch gebundenes Wasser. Mit Salpetersäure gab es Cholesterinsäure; durch Schwefelsäure wurde es blutroth. Indessen scheint es leichtlöslicher in Alkohol zu sein, als das Gallensteinfett, und krystallisirt auch daraus später und in mehr in die Länge gezogenen Blättern. Gallen-

steinfett wird auch während des Schmelzens nicht undurchscheinend, wie dieses durch Wasserverlust wird, obwohl der Schmelzpunkt beider gleich ist. Auch ist die Zusammensetzung gleich.

	Couërbe.	Gallensteinfett. Chevreul.
Kohlenstoff	84,895	85,095
Wasserstoff	12,099	11,880
Sauerstoff	3,006	3,025.

In Rücksicht auf die theoretische Zusammensetzung dieser Fettarten vermuthet Couërbe, dafs das Radikal derselben zusammengesetzt sein könnte z. B. aus 1 Atom Stickstoff mit einem Kohlenwasserstoff $=C^9H^{18}=9(CH^2)$, und zwar mit 2, 3, u. s. w. Atomen davon, und dafs dieses Radikal sodann mit Sauerstoff zu einem Oxyd verbunden sei. Stéaroconote würde hiernach $C^9H^{18}N+2O$, Cérébrote $=C^{27}H^{54}N+4O$, Céphalote $=C^{27}H^{54}N+5O$ sein. Nach diesen Vergleichungen trägt er einige theoretische Ansichten über die wahrscheinliche Zusammensetzung der vegetabilischen Salzbasen vor. Da in der ersteren Darstellung Phosphor und Schwefel nicht mit aufgenommen worden sind, und in Betreff der letzteren über die Pflanzenbasen die Analysen nicht wohl Theorien rechtfertigen, so lasse ich seinen Speculationen ihren Werth, ohne dafs ich etwas Näheres darüber anführe.

Versuche über einen Gehalt freier Kohlensäure im Blute.

L. Gmelin und Tiedemann *) haben in Verbindung mit Mitscherlich einige Versuche angestellt, um damit die oft besprochene und auf verschiedene Weise beantwortete Frage zu entscheiden, ob das Blut freie Kohlensäure enthält oder nicht. Zu diesem Zweck liefsen sie sowohl

*) Poggend. Annal. XXXI. 289.

arterielles wie venöses Blut aus den Adern eines lebenden Hundes durch ein Rohr direct in eine Eprouvette über Quecksilber fliefsen, so dafs es nicht mit Luft in Berührung kam. Der kleine Quecksilberapparat wurde nun sogleich unter die Luftpumpe gebracht, und die Luft ausgepumpt; hierbei entstand über dem Blute in der Eprouvette ein luftleerer Raum, eine natürliche Folge davon, dafs er wie der Barometer an der Luftpumpe wirkte. Wurde wieder Luft eingelassen, so füllten sich die Eprouvetten vollkommen; ein Beweis, dafs sich bei aufhörendem Druck der Atmosphäre kein Gas daraus entwickelt hatte. Durch diesen Versuch kann also die Frage, ob im Blute freie Kohlensäure enthalten sei, ein- für allemal vollkommen entschieden betrachtet werden. Dagegen fanden sie, dafs das Blut, obwohl es langsam geschieht, freies Kohlensäuregas absorbiren kann. Innerhalb 5 Tagen hatte das Blut sein $1\frac{1}{5}$-faches Volum Kohlensäuregas eingesogen, und diese Absorption nahm während der folgenden 10 Wochen so zu, dafs sie nun bei +10° das 1,36 Volum vom Blute betrug. Da dieses mehr ist, als was von dem Blutwasser hätte aufgenommen werden können, so ist sehr einleuchtend, dafs die erste Absorption (1,2) von einem Theil eines kohlensauren Alkali's herrührt; die letztere Absorption hat vermuthlich gleichzeitig mit der Ammoniakbildung statt gefunden. Um zu erkennen, ob das Alkali im Blute mit Kohlensäure verbunden sei, wiederholten sie die Versuche mit dem Blute im luftleeren Raume. Die eine Hälfte mischten sie mit Essigsäure, die vorher durch Kochen von aller Luft befreit worden war, und die andere wandten sie geradezu an. Aus der ersten entwickelten sich beim Auspumpen der Luft eine Menge von Blasen, und

nach Wiederherstellung des Drucks blieb oben auf dem Blute unabsorbirte Luft übrig; dieses fand bei der nicht vermischten Hälfte des Bluts nicht statt. Hieraus schliefsen sie, dafs die alkalischen Eigenschaften des Bluts nicht von kaustischem, sondern vielmehr von kohlensaurem Alkali herrühren; denn das kaustische Kali hätte vielleicht in Alkalialbuminat verwandelt sein müssen, weil der Eiweifsstoff des Serums die Eigenschaft besitzt, eine gewisse Portion Alkali zu sättigen. Nachdem nun Gmelin und Tiedemann die Meinungen verschiedener Naturforscher über die Wirkungsart des Bluts auf die Luft beim Athmen durchgegangen sind, stellen sie ein Bruchstück einer Theorie darüber auf, welches hauptsächlich darauf hinausgeht, zu zeigen, dafs von den in dem venösen Blute befindlichen Substanzen irgend eine in der Art zersetzt werde, dafs durch Vereinigung des Sauerstoffs der Luft mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff derselben Kohlensäuregas und Wasser erzeugt, und während dieser Erzeugung zugleich Essigsäure oder Milchsäure gebildet würde, welche einen Theil des Alkali's im Blute sättigten, und die damit verbundene Kohlensäure austrieben, woraus dann wieder folgen würde, dafs in dem arteriellen Blute bedeutend weniger kohlensaures Alkali, als in dem venösen Blute gefunden, und diese Essigsäure oder Milchsäure durch die Haut und die Nieren wieder ausgeschieden werden müfste. Zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht versuchten sie sowohl aus arteriellem, wie auch aus venösem Blute die Kohlensäure, durch Essigsäure in der Siedhitze auszutreiben, welche Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen, und die Menge derselben aus dem Gewichte des erhaltenen Niederschlags berechnet wurde. Auf

diese Weise fanden sie, dafs 10,000 Theile arterielles Blut 8,3 Theile Kohlensäure, und dieselbe Menge venöses Blut aber 12,3 oder 1½ mal so viel enthielt.

Was diese Theorie über die Bildung der Essigsäure in den Lungen anbetrifft, so kann sie wohl weder bestritten, noch als richtig angenommen werden. In Rücksicht auf den verschiedenen Kohlensäuregehalt im arteriellen und venösen Blute, so dürfte er noch durch fernere Versuche darzulegen sein. Die erhaltenen Mengen sind im Verhältnifs zum Blute zu geringe, als dafs nicht Beobachtungsfehler leicht einen Irrthum veranlafst haben könnten, wenn man nicht bei dem Blute von verschiedenen Individuen eine grofse Anzahl von Versuchen hat, deren Resultate dasselbe Verhältnifs ergeben. Der Unterschied im Kohlensäuregehalt, welcher auch zu Gunsten der nun angeführten Theorie spricht, kann jedoch auch andere Ursachen haben. Da man weifs, dafs die Flüssigkeiten in dem Muskelfleische, welche einen so grofsen Theil von den im Körper befindlichen Liquidis ausmachen, so viel Milchsäure enthalten, dafs sie auf Lackmuspapier stark sauer reagiren, und diese freie Säure als durch Excretion hineingekommen betrachtet werden kann, so erkennt man hinreichend, woher diese Säure in die Excretionen gekommen sein kann, ohne dafs es für die Bildung derselben der Annahme einer neuen Quelle bedarf. Gmelin und Tiedemann reden vorzüglich über die Bildung der Essigsäure; ein Umstand, der vorzüglich davon herrühren mufs, dafs ihre Abhandlung früher geschrieben worden ist, als die widersprechenden Meinungen über die Essigsäure und Milchsäure bei den thierischen Lebensprozessen durch neuere Versuche entschieden waren.

Die höchst wichtige Entdeckung von Dumas und Prevost (Jahresb. 1824., p. 202.), dafs man, wenn einem Thiere die Nieren weggeschnitten werden, ohne dafs das Thier dadurch getödtet wird, nach einigen Tagen im Blute Harnstoff findet, ist seitdem von keinem Physiologen factisch geprüft worden. Diese verdienstvolle Arbeit haben Gmelin und Tiedemann *) nun vorgenommen, und dabei die Richtigkeit von Dumas's und Prevost's Angabe vollkommen dargethan. Dagegen glückte es ihnen auf keine Weise, weder Harnstoff in dem Blute eines gesunden Hundes, noch Milchzucker in dem Blute einer milchgebenden Kuh aufzufinden, obwohl sie fanden, dafs $\frac{4}{10}$ Procent Harnstoff und 1 Procent Milchzucker mit Leichtigkeit entdeckt werden könnten, auch wenn man nur eine sehr geringe Menge Blut zur Untersuchung anwenden kann.

Harnstoff im Blute.

Hermann **) hat aufs Neue seine in den vorhergehenden Jahresberichten angeführte Meinung, dafs das venöse Blut das Lackmus röthet, zu vertheidigen gesucht. Diesesmal sucht er zu zeigen, dafs diese saure Reaction von freier Kohlensäure im Blute herrühre, und dafs das Serum sanguinis die Eigenschaft besitze, damit vermischte Lackmustinktur zu röthen, aber geröthetes Lackmuspapier blau zu färben.

Saure Reaction des Bluts.

Hegewisch ***) hat gefunden, dafs der mit venösem Blute vermischte Zucker dieselbe Eigenschaft habe wie einige neutrale Salze, die hochro-

Wirkung des Zuckers auf venöses Blut.

*) Poggend. Annal. XXXI. 303.

**) A. a. O. pag. 311.

***) Privatim mitgetheilt.

the Farbe nämlich des arteriellen Bluts wieder herzustellen.

Blut eines Delphins.

Le Mahout *) hat das Blut eines Delphins mit Hülfe eines Microscops untersucht, und gibt an, darin eine Menge bläulicher Kügelchen von gleichem Durchmesser, und welche ein Oel zu sein schienen, und zwischen diesen eine Menge großer Luftblasen gesehen zu haben.

Versuche über das Athmen, Wägbarkeit der Lebenskraft u. s. w.

Hermann **) hat verschiedene physiologische Versuche angestellt, 1) über das Athmen, wobei er fand, daſs ein Finke, welcher in 2050 Raumtheilen Luft bis zu seinem Tode eingesperrt worden war, dieselbe bis auf 2044 Raumtheile vermindert hatte. Aber man findet nicht angeführt, wodurch für die Differenzen zwischen der Temperatur des gesunden Vogels und des darauf beruhenden Volums der Luft unmittelbar nach der Einsperrung und nach dem Tode, und der während des Sterbens des Vogels erfolgenden Abkühlung, wobei sich die Luft nothwendig zusammenziehen muſs, eine Correction gemacht worden sei. Hermann schlieſst aus diesem unvollkommenen Versuche, daſs der Vogel 79,1 Raumtheile (die relative Gröſse derselben zum Vogel ist nicht angegeben worden) Stickstoffgas absorbire, 73,1 Raumtheile Kohlensäuregas ausdunste, und 210,9 Raumtheile Sauerstoffgas in Kohlensäuregas verwandele. Uebrig bleiben 1540,4 Raumtheile Stickstoffgas und 219,6 Raumtheile Sauerstoffgas. Hermann erklärt das Athmen für einen so beschaffenen integrirenden Prozeſs des Lebens, daſs dabei, nach verschiedenem Bedürfniſs, bald Stickstoffgas absorbirt, bald abgegeben, oft Wasser ge-

*) Journ. de Pharm. XX. 242.

**) Poggend. Annal. XXXII. 293.

bildet, bald nicht gebildet, bald Sauerstoff absorbirt, bald Sauerstoffgas in Kohlensäuregas verwandelt, bald Kohlensäuregas ausgegeben werde. Enthalten die Nahrungsmittel nicht genug Stickstoff, so nimmt das Blut aus der Luft davon auf, um Eiweifsstoff zu bilden. Das nun Angeführte wird hinreichend rechtfertigen, warum ich nichts Specielles aus den Versuchen 2) über die Gewichtsveränderung der Materien während des lebenden Zustandes, 3) über die Wägbarkeit der Lebenskraft, und 4) über die Veränderungen sowohl unorganischer als organischer Elemente in den Körpern während des Lebensprozesses, so wie 5) über die Quellen der thierischen Wärme aufnehme.

Einflufs genossener Nahrungsmittel auf das Athmen.

Lassaigne*) und Yvart haben verschiedene Versuche über das Athmen an Meerschweinen, welche mit Kartoffeln, rohen Möhren und Brod gefüttert waren, in der Absicht angestellt, um den verschiedenen Einflufs, welcher durch die verschiedene Beschaffenheit der Nahrungsmittel auf die eingeathmete Luft ausgeübt wird, zu erforschen. Folgendes sind die Resultate, welche sie aus ihren Versuchen gezogen haben:

1) Durch Nahrungsmittel, welche keinen Stickstoff enthalten, kann das Leben bei Thieren nicht unterhalten werden; sie nehmen schnell an Gewicht ab, und sterben, wenn sie ungefähr 38 Procent von ihrem ursprünglichen Gewicht verloren haben.

2) Während der ganzen Zeit des Leidens verschwindet weniger Sauerstoff aus der eingeathmeten Luft, und weniger Kohlensäure wird darin gebildet.

3) Mit dieser Aenderung in den Respirationserscheinungen erfolgt eine Aenderung in der thie-

*) Journ. de Ch. medic. X. 449.

rischen Wärme, welche auf der ganzen Oberfläche des Thieres abnimmt, und es zeigt sich ein Zusammenhang zwischen der Wärme und dem Athmen.

4) Mangel an Stickstoff in den Nahrungsmitteln wird nicht durch irgend eine Absorption desselben aus der Luft ersetzt.

Magensaft. Verschiedene für die Physiologie des Verdauungsprozesses sehr wichtige Untersuchungen sind von Beaumont *) angestellt worden. Ein junger Mann in Canada hatte durch einen Unglücksfall mit einem Schiefsgewehr in der regio epigastrica einen Schaden erhalten, welcher endlich geheilt wurde, aber in der Art, dafs eine Oeffnung, welche direct in den Magen ging, hinterblieb. Diesen Zufall, wovon wir vorher schon Beispiele hatten, benutzte Beaumont, eine Menge Versuche über die verschiedene Leichtlöslichkeit verschiedener Nahrungsmittel in dem Magensafte anzustellen. Das Gesammtresultat, was Beaumont aus seinen 7 Jahre hindurch fortgesetzten Versuchen gezogen hat, kann in Folgendem zusammengefafst werden: Der Magensaft ist ein directes chemisches Lösungsmittel für Nahrungsstoffe. Thierstoffe werden leichter als Pflanzenstoffe verdaut; mehlige Pflanzenstoffe leichter als andere; vorher aufgeweichte Substanzen werden leichter aufgelöst, als nicht aufgeweichte. Der Einflufs des Magens und seiner Flüssigkeiten ist auf alle Nahrungsstoffe derselbe; die Leichtverdaulichkeit eines Nahrungsmittels beruht nicht auf der Menge seiner nährenden Theile; das Volum der Nahrungsmittel ist für die Verdauung eben so nothwendig,

*) Neue Versuche und Beobachtungen über den Magensaft und die Physiologie der Verdauung von Dr. W. Beaumont. Leipzig 1834.

wie die ernährende Eigenschaft derselben; man verzehrt oft mehr Nahrungsstoffe, als der Magensaft aufzulösen vermag, daraus entsteht dann ein Uebelbefinden. Oel und Fett werden schwierig assimilirt; die Verdauung erfolgt gewöhnlich 3 bis 3½ Stunden nach der Mahlzeit, aber der Zustand des Magens und die Menge der Speisen bedingen Verschiedenheiten; die Nahrungsstoffe, welche direct in den Magen gebracht waren, wurden eben sowohl verdaut, als wenn sie gekaut und dann verschluckt worden wären. Eiweifsstoff und Milch werden zuvörderst vom Magensafte coagulirt, und hierauf das Coagulum darin aufgelöst. Die Lösung in dem Magensafte (Chymus) ist homogen, variirt aber in Betreff der Consistenz und Farbe; sie wird am Ende der Verdauung sauer, und geht dann schneller aus dem Magen. Wasser und spirituöse Getränke, überhaupt Flüssigkeiten, gehen sogleich aus dem Magen, ohne vom Magensafte verändert worden zu sein. Die Temperatur im Magen ist während des Verdauungsprozesses +38°,5, das Minimum ist +37°,7 und das Maximum +39°,4. In der Gegend des Pylorus ist der Magen um 0,4 eines Grades wärmer als in den übrigen Theilen. Bei diesen Versuchen mufs bemerkt werden, dafs die durch den Magensaft erhaltenen Auflösungen der Nahrungsmittel niemals auf ihre Natur untersucht, sondern nur durchs Ansehen beurtheilt worden sind. Für eine solche ausführliche chemische Untersuchung besafs Beaumont nicht hinreichende chemische Kenntnisse. Das eigentlich Neue, was auf diesem Wege hervorgesucht werden kann, besteht jedoch in der Untersuchung der chemischen Natur dieser Lösungen, mit besonderer Berücksichtigung auf das, was dabei ungelöst bleibt, und auf die katalytischen Ver-

änderungen, welche vielleicht mit den aufgelösten Substanzen vorgehen können.

Bei einigen von Dunglison und Silliman angestellten analytischen Versuchen mit dem oben angeführten Magensafte wird bestätigt, was wir bereits schon aus Prout's Versuchen wußsten, daſs nämlich der Magensaft sehr viele freie Salzsäure enthält. Das Wasser, welches bei Dunglison's Versuche davon abdestillirt worden war, wurde durch salpetersaures Silberoxyd käsig gefällt. Auſserdem gibt Dunglison an, der Magensaft enthalte Essigsäure, Salze von Kali, Natron, Kalkerde und Talkerde, eine thierische, in kochendem Wasser unlösliche Substanz, und eine andere, in kaltem Wasser lösliche thierische Substanz.

Professor Silliman hat auch mir eine Flasche, welche 260 Grammen dieses Magensaftes enthielt, mit der Bitte zugesandt, daſs ich ihn analysiren möge. Der Magensaft war im April von New-Haven abgegangen, kam aber erst im August 1834 nach Stockholm, und hatte den Weg in einem ungewöhnlich heiſsen Sommer gemacht. Er war jedoch bei der Ankunft klar, ohne allen Geruch und reagirte stark auf freie Säure. Bei einer angefangenen Analyse desselben sah ich indessen bald die Unmöglichkeit ein, die darin enthaltenen unbekannten Substanzen, sowohl organischer wie unorganischer Natur, in einer so geringen Menge aufzusuchen und quantitativ zu bestimmen, indem, wenn ein Fehler begangen würde, kein neuer Magensaft mehr erhalten werden konnte. Die Untersuchung wurde daher deswegen unterbrochen, weil sich die Unmöglichkeit zeigte, sie vollbringen zu können. 100 Theile davon, im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, hinterlieſsen 1,269 Theile festen

Rückstandes, welche aus Kochsalzkrystallen bestanden, die mit einer eingetrockneten graubraunen Substanz untermischt waren.

Titan in den capsulae suprarenales.

O. Rees *) hat angegeben, dafs er in den Salzen, welche aus den Nebennieren (capsulae suprarenales) erhalten werden, Titansäure gefunden habe. Aus den Versuchen, welche er zur Erkennung der Titansäure angestellt hat, scheint es deutlich hervorzugehen, dafs er diesen Mineralkörper unter den Händen gehabt habe. Das Auftreten desselben in der thierischen Oeconomie auf eine andere Art, als eine bloſse Folge des Zufalls, ist jedoch so wenig wahrscheinlich, dafs man es durch neue Untersuchungen wohl kaum bestätigt erwarten wird.

Lecanu's Untersuchung des Hammeltalgs.

Bei einer Untersuchung des Hammeltalgs glückte es Lecanu **), daraus ein festeres und schwerer schmelzbares Fett, als was Chevreul Stearin genannt hat, abzuscheiden. Ich erinnere dabei an die Angabe, welche sich in den älteren Arbeiten des Letztgenannten findet, dafs er nämlich die Fette im Allgemeinen aus Elaïn und Stearin zusammengesetzt fand, oder aus einem öläbnlichen und einem talgähnlichen Fett, welche bei der Saponification in Oelzucker und Oelsäure und Margarinsäure verwandelt werden; aber bei der Untersuchung des Hammeltalgs fand er noch eine dritte Säure, welche er Stearinsäure genannt hat. Lecanu's Entdeckung besteht nun darin, dafs er das Fett, welches zur Bildung dieser Säure Veranlassung gibt, gefunden hat. Um das aus dem Hammeltalg auszuscheiden, was Lecanu Stearin nennt, befolgt man

---

*) L. and E. Phil. Mag. V. 398.

**) Annales de Ch. et de Ph. LV. 192.

folgende Methode: Man schmilzt in einer Flasche mit weitem Halse im Wasserbade 100 Grammen Hammeltalg, und nimmt es, sobald es geschmolzen ist,, aus dem Wasserbade, mischt ein gleiches Gewicht Aether hinzu, verschliefst die Oeffnung, und schüttelt es damit wohl durch; setzt aufs Neue gleich viel Aether hinzu und schüttelt damit, und wiederholt dieses so oft, bis die Lösung nach völliger Abkühlung die Consistenz von Schmalz hat. Diese Lösung in Aether enthält nun Elaïn und Chevreul's Stearin, dessen breiartige Beschaffenheit von dem darin ungelösten neuen Stearin herkömmt. Man prefst sie jetzt in Leinwand mit den Händen aus; was dabei zurückbleibt, breitet man dünn auf mehrfach zusammengelegtes Fliefspapier aus, und prefst es vollständig in einer stärkeren Presse. Diefs ist nun das, was Lecanu Stearin nennt. Es macht $\frac{1}{5}$ vom Gewichte des Hammeltalgs aus.

Um das Stearin vollständig von den zugleich im Aether aufgenommenen Substanzen zu reinigen, wird es noch ein Paar Mal in kochendem Aether aufgelöst und damit krystallisirt. Diese Krystalle sind vollkommen rein, wenn die verdunstete Mutterlauge beim Verdunsten einen Rückstand gibt, der bei +62° schmilzt. Das durch Pressen erhaltene schmilzt bei +53° bis 54°,5.

Das reine Stearin besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet eine Masse von perlmutterglänzenden Blättchen, ähnlich wie Stearinsäure. Es schmilzt bei +62° und erstarrt beim Erkalten zu einer nicht krystallinischen, halb durchscheinenden Masse, die weifsem Wachs gleicht, aber spröder ist und sich leicht zu Pulver zerreiben läfst. Bei der trocknen Destillation geht es wenig gefärbt über, und das hauptsächlichste Destillationsproduct ist Talgsäure,

Acide stearique. Alkohol von gewöhnlicher Stärke löst das Stearin nicht, und 97 procentiger Alkohol nimmt es nur beim Kochen auf, worauf beim Abkühlen fast alles wieder in schneeweifsen Flocken herausfällt. Kochender Aether löst es in reichlicher Menge auf, aber beim Abkühlen bis zu +15° bleibt darin nicht mehr als $\frac{1}{225}$ von seinem Gewichte aufgelöst. Kali verwandelt das Stearin zu einer in Alkohol und Wasser löslichen Seife, und dabei bildet sich weiter nichts, als wasserhaltiger Oelzucker und Talgsäure; die letztere macht im wasserhaltigen Zustande =0,9866, und der erstere 8 Procent vom Gewichte des Stearins aus. Diese Talgsäure hat alle die von Chevreul angegebenen Eigenschaften, mit dem einzigen Unterschiede, dafs, während Chevreul den Schmelzpunkt der von ihm beschriebenen Talgsäure bei +70° fand, Lecanu ihn bei der so erhaltenen nicht höher als +64° fand. Durch Verbrennungsversuche fand er das Stearin so zusammengesetzt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,029	73	78,02
Wasserstoff	12,387	140	12,20
Sauerstoff	9,584	7	9,78.

Dieses Verhältnifs stimmt überein mit

1 Atom Talgsäure	70C+134H+5O
1 Atom Oelzucker	3C+ 6H+2O
	73C+140H+7O;

woraus folgt, dafs bei der Verseifung durchaus nichts anderes vorgehen mufs, als dafs die Talgsäure sich mit der Base, und der Oelzucker mit 1 Atom Wasser zu wasserhaltigem Oelzucker vereinigt. — Diese Ansicht befestigt im hohen Grade die schon lange vorher von Chevreul aufgestellte

Meinung, dafs die Zusammensetzung der Oele den Aetherarten analog sein könne, und dafs sie Verbindungen von wasserfreien Fettsäuren mit ebenfalls wasserfreiem Oelzucker sein möchten. Lecanu sucht es dabei wahrscheinlich zu machen, dafs alle Fettsäuren, sowohl die feuerbeständigen wie die flüchtigen, mit Oelzucker eigne Arten von Fett bilden könnten, so dafs, wenn es z. B. nicht absolut glückt, ein Elaïn zu erhalten, welches nur in Oelsäure und Oelzucker, ohne Einmischung von Margarinsäure, zersetzt werde, oder ein Butyrin, welches bloſs Buttersäure und Oelzucker lieferte, die Ursache davon darin liege, dafs es uns an chemischen Mitteln fehlt, um sie vollkommen von andern beigemischten besonderen Fetten zu scheiden. Uebrigens hält Lecanu das Stearin für einen Mengungstheil der meisten thierischen Fettarten. Vielleicht wird es noch einmal in dem Pflanzenreiche gefunden, in welcher Beziehung er das feste Fett der Muskatennüsse als ein mögliches Beispiel heraushebt.

Was Chevreul Stearin genannt hat, enthält das nun Angeführte in Verbindung mit einem andern festen Fette, welches Lecanu Margarin zu nennen vorschlägt. Dieses Fett ist neben Elaïn in der abgepreſsten Aetherlösung enthalten, woraus es durch Verdunstung, bei welcher es sich absetzt, erhalten, und durch Auspressen von flüssigen Theilen befreit wird. Man kann es dann so erhalten, dafs sein Schmelzpunkt bei +47° bis 48° fällt. Bei der Verseifung beobachtete Lecanu jedoch nur Bildung von Talgsäure, aber nicht Margarinsäure. Er erklärt aber, dafs er dieses feste Fett zu wenig untersucht habe.

J.

J. Müller und Magnus [1]) haben die Flüssigkeit untersucht, welche sie nach dem Tode in der Harnblase einer Landschildkröte, Testudo nigra, fanden. Beide fanden darin sehr viel Harnsäure, keine Harnbenzoësäure, und sehr wenig, aber sicher erkannten Harnstoff.

Harn von Schildkröten.

Die Harnsäure ist aufs Neue sowohl von Liebig [2]), als auch von Mitscherlich [3]) analysirt worden. Die erhaltenen Resultate sind:

Analyse der Harnsäure.

	Liebig.	Mitscherlich.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	36,083	35,82	5	36,00
Wasserstoff	2,441	2,38	4	2,36
Stickstoff	33,361	34,60	4	33,37
Sauerstoff	28,126	27,20	3	28,27.

Das Atom derselben wiegt danach = 1061,216. Die bisher für neutral gehaltenen harnsauren Salze würden nach diesem Atomgewichte saure Salze sein. Es ist also sehr wahrscheinlich, dafs das Atom der Säure doppelt so grofs ist = $C^{10}H^{8}N^{8}O^{6}$.

Die Harnbenzoësäure, Liebig's Hippursäure, ist von Liebig [4]), Mitscherlich [5]) und Dumas [6]) mit folgenden Resultaten analysirt worden:

	Liebig.	Mitscherl.	Dumas.	Atome.	Berechn.
Kohlenstoff	60,742	60,63	60,5	18	60,76
Wasserstoff	4,959	4,98	4,9	18	4,92
Stickstoff	7,816	7,90	7,7	2	7,82
Sauerstoff	26,483	26,49	26,9	6	26,50.

1) Archiv für Anatomie, Physiologie und wissensch. Medic. v. Müller, I. 244.

2) Annal. der Pharm. X. 47.

3) Poggend. Annal. XXXIII. 335.

4) Annal. der Pharm. XII. 20.

5) Poggend. Annal. XXXIII. 335.

6) Annales de Ch. et de Ph. LVII. 327.

In diesem Falle kann diese Säure zusammengesetzt betrachtet werden aus

1 Atom Benzoësäure	14C+10H +3O
1 Atom eines Körpers	=4C+ 8H+2N+3O
	18C+18H+2N+6O.

Das Atom derselben wiegt 2266,8. Dumas bemerkt, dafs die Harnbenzoësäure durch unterchlorigsaure Salze in Benzoësäure, und, aller Wahrscheinlichkeit nach, in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt werde. Daher seiner Meinung nach die Anwendung von Chlorkalk zur Reinigung eine Beimischung von neugebildeter Benzoësäure herbeiführt. Auch gibt er an, dafs, wenn der Harn von Rindvieh etwas rasch verdunstet werde, diese Säure sich in Benzoësäure verwandelt, welche dann das sei, was daraus durch Salzsäure gefällt würde, und vermuthet daraus, dafs Fourcroy und Vauquelin bei ihren analytischen Versuchen vielleicht Benzoësäure und nicht Harnbenzoësäure auf diese Weise erhalten hätten. Welchen Grad von Zuverlässigkeit diese letztere Verwandlung der Harnbenzoësäure haben kann, mag eine künftige Erfahrung entscheiden.

Nach Moschus riechende Substanz im Harn.

Chevallier *) hat einige Fälle erzählt, wo der Harn nach Moschus roch, welcher Geruch von diesen Flüssigkeiten noch lange zu erkennen war, wenn bereits der urinöse Geruch verschwunden war. Eine besondere Substanz, von welcher dieser Geruch hergeleitet werden könnte, ist nicht gefunden worden.

Ausbrüten

Schwann **) hat über das Ausbrüten der

*) Journ. de Ch. medic. X. 151.

**) Archiv für Anatomie, Physiologie u. s. w. von Müller, I. 121.

Eier in sauerstofffreien Gasarten, z. B. in Wasserstoffgas, Stickstoffgas, Kohlensäure und im luftleeren Raume Versuche angestellt. Aus diesen Versuchen, deren Resultate mehr dem Gebiete der eigentlichen Physiologie angehören, hat es sich gezeigt, dafs der Anfang der Ausbrütung 24 Stunden lang im Wasserstoffgas, Stickstoffgas, selbst im luftleeren Raume statt findet, und die Fortsetzung derselben hierauf in der Luft erfolgt. Nach 30 Stunden ist es nicht mehr möglich, die Lebenserscheinungen hervorzurufen. Während dessen fahren sie fort, Kohlensäuregas zu entwickeln.

der Eier in sauerstofffreien Gasarten.

Im Jahresbericht 1825, p. 239., erwähnte ich die Versuche von Prout *), welche zum Endzweck hätten, zu erforschen, woher die Knochenerde in die Knochen des neu ausgebrüteten Küchleins kommen möchte, wobei Prout in den Eiern keine entsprechende Menge von Kalkerde entdekken konnte, welcher Umstand ihn zu dem Schlufs führte, dafs sie vielleicht durch den Lebensprozefs gebildet werde. Lassaigne hat dieselben Versuche wiederholt, wiewohl mit weit weniger Sorgfalt, und ist dabei zu demselben Resultat gekommen, dafs nämlich die neu ausgebrüteten Küchlein weit mehr phosphorsauren Kalk enthalten, als die Eier, die Schalen abgerechnet, von welchen beide vermuthen, dafs sie zum Gebrauch für die Jungen keine Kalkerde abgeben. Aber gerade in dem Mangel der Untersuchung und Bestätigung dieses vorausgesetzten Verhältnisses, welches wahrscheinlich unrichtig ist, bestehen die Unvollkommenheiten dieser Versuche. Denn wenn die Kalkerde der Eierschalen aufgelöst, und den Jungen durch die Flüssigkeit

Verhältnifs zwischen der Kalkerde der Eier und der Kalkerde neu ausgebrüteter Junge.

---

*) Journ. de Ch. medic. X. 193.

der Eier zugeführt werden kann, so ist das Räthsel auf eine sehr einfache Weise aufgelöst. Dieses letztere Verhältnifs ist gewifs nicht im Geringsten mehr unwahrscheinlich, als das constatirte Factum, dafs das Wasser, worin Eier gekocht worden sind, so viel kohlensauren Kalk aufgelöst enthält, dafs es nach dem Verdunsten einen pulverförmigen Ueberzug hinterläfst, welcher hauptsächlich daraus besteht.

Bizio *) gibt über den Farbstoff der Purpurschnecke (Murex brandaris) an, dafs er eine secernirte Flüssigkeit sei, deren Bereitung einem eigenen Organe angehöre. Es ist derselbe ein farbloses Liquidum, welches sich, wenn es in der Luft dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt wird, zuerst citronengelb, hierauf hellgrün, smaragdgrün, himmelblau, roth und am Ende, nach 48 Stunden, schön purpurroth färbt. Diese Veränderungen durchläuft es jedoch nur, sofern es nicht Gelegenheit hat auszutrocknen; legt man es z. B. auf Fliefspapier, welches die Feuchtigkeit mit Hinterlassung von Schleim einsaugt, so gehen die Farbenveränderungen nicht eher vor, bis der Schleim durch neues Wasser wieder aufgequollen ist. Im Dunkeln geschieht diese Farbenveränderung nicht, und sie geht schneller im zerstreuten Tageslichte, als im Sonnenscheine vor.

Nach dem Trocknen ist die Purpurfarbe schwarz, beinahe wie getrocknetes Blut. Das Pulver derselben ist hochroth gefärbt. Es riecht im Anfange nach Asa foetida. Die Purpurfarbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak und kaustischen Alkalien. Wird sie mit Kalihydrat gekocht, so zieht dasselbe eine schleimige Substanz und einen gelblichen Körper aus, aber der Farbstoff bleibt

---

*) Journ. de Ch. med. X. 99.

ungelöst. Verdünnte Mineralsäuren verändern dieselbe auch nicht. Nur Salpetersäure färbt sie scharlachroth. Concentrirte Schwefelsäure läfst die Farbe mit allem ihren Glanze zurück, zieht aber fremde Körper aus, wobei es im Anfange aussieht, als wäre der Farbstoff zerstört. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Farbe in Goldgelb. Chlor zerstört und bleicht sie.

Uebrigens glaubt Bizio einen geringen Kupfergehalt in der Purpurschnecke gefunden zu haben.

Krebssteine.

Dulk *) hat die Krebssteine analysirt und darin gefunden: Im Wasser lösliche thierische Substanzen 11,43, eine knorpelartige Substanz 4,33, phosphorsaure Talkerde 1,30, basisch phosphorsaure Kalkerde 17,30, kohlensaure Kalkerde 63,16, kohlensaures Natron 1,41, und Verlust 1,07.

Derselbe Chemiker **) hat auch die Contenta des Magens eines Krebses untersucht, worin er eine freie Säure fand, welche er als Salzsäure erkannte.

Analyse der Käfer.

Hornung und Bley ***) haben den Carabus Auratus und den Scarabaeus nasicornis untersucht. In Betreff der Resultate dieser Analysen mufs ich auf die Abhandlung verweisen. Sie macht uns mit keinen den Insecten angehörigen besonderen Substanzen bekannt. Freie Ameisensäure fanden sie in beiden, und in dem Carabus ein flüchtiges Oel, welches die Ursache seines Geruchs ist.

Krankheits-Producte. Concretion in einem Menschenauge.

Wurzer †) hat eine in den Augen eines erblindeten Mannes gebildete Concretion analysirt. Sie enthält: Klares butterartiges Fett 11,9, lösliche

---

*) Journ. für pract. Ch. III. 309.

**) A. a. O. pag. 313.

***) A. a. O. pag. 289.

†) A. a. O. pag. 38.

thierische Substanz und Kochsalz 5,9, phosphorsaure Kalkerde in Verbindung mit einer thierischen Substanz 3,0, Schleim 20,3, phosphorsaure Kalkerde 44,9, kohlensaure Kalkerde 8,4, kohlensaure Talkerde 1,1, Eisenoxyd 0,9, Wasser 3,0 und Verlust 0,6.

Gallensteine.

Bley *) hat Gallensteine untersucht, welche in einer breiartigen Masse schwammen. Die Gallensteine bestanden aus: Gallensteinfett 80,0, phosphorsaure Kalkerde 1,3, phosphorsaure Ammoniak-Talkerde 1,0, Kieselerde 0,5, Manganoxyd 0,3, Wasser 13,2. Die breiförmige Flüssigkeit war Speichelstoff (?!) mit phosphorsaurem und schwefelsaurem Kali, worin eine Varietät von Faserstoff (?) und ein gelbliches Fett schwamm.

Concretion in einer Balggeschwulst bei einem Pferde.

Brandes **) hat den Inhalt von einem Tumor cysticus auf der Backe eines Pferdes untersucht. Er fand als Bestandtheile: kohlensaure Kalkerde 86,5, kohlensaure Talkerde 0,90, phosphorsaure Kalkerde (eisenhaltig) 5,70, eine im Wasser nicht lösliche schleimige Substanz 3,9, Wasser 2,5, und Verlust 0,55.

*) Journ. für pract. Ch. I. 115.

**) Annal. der Pharm. X. 229.

Geologie.

Temperat der Erdkug

Eine der wichtigsten Fragen in der Geologie, welche die Basis der Theorie dieser Wissenschaft ist, ist die Verschiedenheit der Temperatur, welche die Erde in den verschiedenen Perioden ihres Daseins gehabt haben kann. Neuere Untersuchungen schienen es aufser allem Zweifel zu setzen, dafs die Erde einmal im glühenden Flufs, und ein selbst leuchtender Himmelskörper gewesen sei, welcher allmälig sein eigenes Licht verloren habe, und dessen früher flüssige Oberfläche erstarrt sei. Ueber diese Verhältnisse hat Arago *) eine auf astronomische und pflanzengeographische Principe fufsende Untersuchung mitgetheilt, welche in Rücksicht auf ihre Gründlichkeit, Klarheit und Beweisungskraft sicherlich wenige ihres Gleichen hat. Ich will in der Kürze die Punkte anführen, welche er darzulegen sucht: 1) Im Anfange der Dinge war die Erde wahrscheinlich glühend, und sie enthält im Innern noch eine bedeutende Menge von ihrer ursprünglichen Wärme, und 2) die Erde war damals im flüssigen Zustande. Diese beiden Punkte werden aus ihrer Applattung an den Polen bewiesen, gerade so, wie es sich verhalten würde, wenn ein flüssiger Körper vom specifischen Gewichte der Erdmasse und mit der, der Erde angehörigen Umdrehungsgeschwindigkeit um seine Axe rotiren würde. Wäre die Erde vor Beginn der Rotation ein fester

*) Ed. New Phil. Journ. XVI. 205.

Körper gewesen, so würde sie ihre vorher angenommene Gestalt behalten haben. Aber sie kann nach der neptunischen Behauptung in der Art flüssig gewesen sein, dafs sie ein breiförmiges Gemisch von festen Theilen und Wasser war, welches sich hierauf in Meer und festen Kern trennte. Nichts ist jedoch leichter, als zu ermitteln, ob es so gewesen sei. Die Temperatur der Erde würde damals niedriger gewesen sein, und müfste, wenn die Temperaturveränderungen auf der Erdoberfläche blofs von der Sonne herrührten, in einer gewissen Tiefe, wohin der Einflufs des Sonnenlichtes nicht mehr statt findet, und welcher für verschiedene Klimaten verschieden ist, unveränderlich sein, und fortfahren so zu sein, wenigstens für eine sehr lange Strecke des Radius der Erde. Nun trifft es sich wohl, dafs eine solche Stelle, deren Temperatur unveränderlich ist, überall gefunden wird, aber unter dieser Stelle befindet sich die Temperatur in steter Zunahme, was nicht mit den neptunischen Ansichten übereinstimmt, aber wohl eine nothwendige Folge von der sogenannten plutonischen Theorie ist. 3) die Bestimmung, wie viele Jahrhunderte hindurch die Temperatur der Erde im Abnehmen begriffen gewesen ist, mufs künftigen Zeiten vorbehalten bleiben. Aber man kann 4) durch eine von der Bahn des Mondes abgeleitete Demonstration bestimmen, dafs in den letzt verflossenen 2000 Jahren die Mitteltemperatur der Erde nicht um $\frac{1}{10}$ Grad der hundertheiligen Scala variirt habe. Arago zeigt hier, wie, als Folge der Verminderung des Durchmessers der Erde durch Temperaturabnahme, die Rotationsgeschwindigkeit der Erde vermehrt und mit derselben die Tag- und Nachtlänge verkürzt werden mufs, wodurch also diese Abkürzungen der letzteren ein

Maafs für die Abnahme der Temperatur werden kann. Aber zur Vergleichung der Tag- und Nachtlängen in einer entfernten Zeitepoche mit der Länge derselben in der gegenwärtigen Zeit, wird noch etwas mit beiden zu vergleichen erfordert, nämlich die Länge der Bahn des Mondes während eines astronomischen Tages, welche, wie man leicht einsieht, nicht auf der Rotation der Erde beruht. Vergleicht man dann den Bogen, welchen der Mond in einem astronomischen Tage, nach den, sowohl von griechischen Astronomen in Alexandrien, wie von den arabischen unter Calipherno, angestellten Beobachtungen durchlaufen hat, mit dem Bogen, welchen er jetzt noch in derselben Zeit durchläuft, so ist er *genau derselbe.* 5) Die ursprüngliche Temperatur, welche die Erde in einer bestimmten Tiefe noch beibehält, trägt auf keinerlei Weise dazu bei, die Temperatur auf der Oberfläche zu unterhalten oder zu bestimmen. Die Erdoberfläche, fügt er hinzu, welche im Anfange der Dinge wahrscheinlich weifsglühend war, hat sich im Verlauf der Zeiten so abgekühlt, dafs sie von ihrer ursprünglichen Temperatur keine Spur mehr behalten hat, ungeachtet sie in einer gewissen Tiefe noch aufserordentlich grofs sein mufs. Mit der Zeit wird ohne Zweifel die innere Temperatur viel verändert werden; auf der Erdoberfläche aber, und diese ist es nur, welche auf das Dasein lebender Geschöpfe Einflufs hat, sind die möglichen Veränderungen, auf Mitteltemperaturen reducirt, nur auf $\frac{1}{30}$ eines Thermometergrades. 6) Die Temperatur im Raume ist unveränderlich ungefähr —50°, höchstens —60°, und beruht auf der Radiation der leuchtenden Himmelskörper; mehrere derselben sind wohl verschwunden, andere zeigen deutliche Spuren von ihrem Er-

löschen, andere nehmen in ihrem Glanze zu, aber dieses sind doch so seltene Fälle, dafs sie ohne Einflufs sind, und die Erdtemperatur bleibt daher unabhängig von der Temperatur im Raume. 7) Die Veränderungen, welche gewisse astronomische Elemente erleiden, können auf die Mitteltemperatur auch nicht einen bemerkbaren Einflufs haben, durch Veränderungen des Abstandes zwischen Sonne und Erde, je nachdem die Erdbahn in der Excentricität zu oder abnimmt, durch ungleiche Neigung der Erdaxe, u. s. w. 8) Die historischen Angaben über die klimatischen Verhältnisse verschiedener Stellen und Länder, sowohl der früheren wie der gegenwärtigen Zeit, bezeugen ebenfalls die Unveränderlichkeit der Erdtemperatur. Zu den schönen Beweisen dieses Satzes gehört Schouw's Bemerkung über das Zusammenfallen der südlichen Grenzen der Weintrauben mit den nördlichen der Dattelpalmen in Judäa zu Moses Zeiten, womit es sich jetzt noch eben so verhält. Arago führt noch viel mehr Beispiele dieser Art an; so ist z. B. die Grenze der Olivenbäume in Frankreich noch da, wo sie im Alterthume war, und er begleitet sie mit einem historischen Verzeichnisse über den Einflufs starker Winter im südlichen Europa vom Jahre 860 bis zum Jahre 1740, woraus hervorgeht, dafs das Klima früherhin nicht milder gewesen ist, und schliefst diese interessante Darstellung mit der Bemerkung, dafs, wenn in Frankreich einige Veränderungen bemerkt würden, diese darin bestehen, dafs die Winter weniger kalt, und die Sommer weniger heifs werden, gerade dieselbe Erfahrung, welche wir auch in Schweden gemacht zu haben glauben. Aber hierbei findet der Umstand statt, dafs die Mitteltemperatur, wenn sie nicht dieselbe ist, sich vielmehr ein

wenig zu erhöhen scheint, jedoch nur ... Grades in 50 Jahren, eine so geringe ... sie fortgesetzten Beobachtungen ... überlassen bleiben mufs, ob es sich ... so verhält.

Spasky *) hat die Temperatur ... untersucht, welche aus artesischen ... schiedener Tiefe in der Nachbarschaft ... hervorspringen. Das Resultat ... nahme der Temperatur des Wassers ... Reaum. für jeden 65sten Fuss ... zunehmenden Tiefe (=1 ... Scala auf 21 Meter).

Kupffer **) hat eine ... mitgetheilt, um mittelst ... ratur eines Orts aus den ... turen ihrer Springquellen ...

Rudberg ***) ... die Temperatur ... 3 Fufs Tiefe, ... richteten und in ... gesenkten Thermo... beobachtete. ... die Mittel... +6°,61, ... Thermometer ... bei Frühling... Tiefe ...

... en ... ob- ... Re- ... der ... lands, ... t, um ... achte- ... den ... socia- ... atteten ... t, dafs ... wischen ... Udde- ... se Stel- ... tungen ... worden ... Brun- ... nen bei ... e Ober- ... aun meh ... ie vo ... erh ...

Observatorien bereits seit längerer Zeit gemacht worden sind, +5°,7, also niedriger wie die Mitteltemperatur der Erdrinde.

Erhebung der Berge.

Elie de Beaumont's vortreffliche Theorie, über die Bildung der Berge und Thäler durch Erhebung in mehreren auf einander folgenden Perioden, fährt fort der Gegenstand für Forschungen und Prüfungen zu sein, und wird dadurch gewifs auch einmal zu demselben Grade von Zuverlässigkeit gebracht werden, wie die meisten anderen Theorien, die blofs durch Induction errichtet werden können. Sehr gründliche Prüfungen derselben sind von Conybeare *) und Boué **) mitgetheilt worden. Auf diese vortrefflichen Abhandlungen kann ich jedoch nur hinweisen, indem ein Auszug daraus für Männer von Fach unzureichend, und für Dilettanten zu weitläufig sein würde.

Auch Greenough ***) hat sich über die Erhebung der Berge geäufsert. Er verwirft alles, was von dem Vorhandensein einer höheren Temperatur im Inneren der Erde, die er mit Ausnahme der gewöhnlichen vulkanischen Erscheinungen für unerweifslich und verwerflich hält, hergeleitet wird, indem er die Erhebungen von unbekannten, allmälig wirkenden Ursachen ableitet, zu welchen er als eine mögliche das Vorhandensein von grofsen, mit Wasser ausgefüllten Höhlungen rechnet, welche unter dem Drucke von Wasserzuströmungen aus hochliegenden Orten stehen, wodurch dieser Wasserdruck allmälig das in die Höhe treibt, was sich darüber

---

*) L. and E. Phil. Mag., mehrere Fortsetzungen in Vol. III. IV. und V.

**) Edinb. N. Phil. Journ. XVII. 133.

***) A. a. O. pag. 205.

befindet. Aus dieser Ursache glaubt er die Erhöhung der Küsten von Skandinavien herleiten zu können.

Die Brittische Association für die Fortschritte der Wissenschaften hat Untersuchungen veranstaltet, ob eine solche Veränderlichkeit des Niveau's zwischen dem Meere und der Küste in Grofsbritannien und Irland statt habe, wie wir sie längs den Küsten Skandinaviens noch vor sich gehend beobachten. Natürlicherweise konnten noch keine Resultate erhalten werden. Unterdessen hat einer der ausgezeichnetsten und eifrigsten Geologen Englands, Lyell, eine Reise nach Skandinavien gemacht, um sich selbst an Ort und Stelle von dem beobachteten Verhältnifs zu überzeugen. Ich will hier den Schlufs des von ihm an die vorerwähnte Association unterm 10ten September 1834 *) erstatteten mündlichen Berichts mittheilen. Er berichtet, dafs er verschiedene Punkte der Ostseescheeren zwischen Stockholm und Gefle, und so auch zwischen Uddevalla und Götheborg besucht habe, weil diese Stellen von Celsius bei seinen älteren Beobachtungen über die Wasserverminderungen aufgeführt worden sind. Er fand, dafs die von dem Obersten Brunkrona im Jahr 1820 ausgehauenen Zeichen bei Ruhe des Wassers mehrere Zolle über die Oberfläche des Wassers standen, welche sich nun mehrere Fufs unter den Zeichen befanden, die vor 70 bis 100 Jahren ausgehauen waren. Er erhielt damit übereinstimmende Resultate an den Küsten des atlantischen Meeres, wo aufserdem die Einwohner noch immer in das einstimmten, was bereits Celsius angeführt hatte. Er fand Bestätigung der An-

*) Ed. New Phil. Journ. p. 395.

gabe von v. Buch, dafs mehr oder weniger hoch gelegene Muschellager sowohl auf der Ost-, als auch auf der Westseite auf dem Lande gefunden werden, mit Muscheln, deren Schnecken noch jetzt in diesem Wasser leben. Die fossilen Schnecken zwischen Stockholm und Gefle sind dieselben, welche jetzt in dem weniger salzigen Wasser der Ostsee leben, ausgezeichnet durch ihre Kleinheit im Verhältnifs zu denen, welche gefunden werden, wenn das Wasser seinen völligen Salzgehalt hat. Sie finden sich bis zu 5, 6 Meilen landeinwärts, zuweilen gegen 200 Fufs über dem Meere. Er sprach seine Ueberzeugung nun dahin aus, dafs gewisse Theile von Schweden einer allmälig erfolgten Erhebung, von 2 bis 3 Fufs aufs Jahrhundert, unterworfen gewesen wären, während andere mehr im Süden gelegene Stellen ihr Niveau nicht verändert zu haben scheinen.

Periodische Hebungen und Senkungen.

Auf dem Grund der Zeichen einer successiven Erhebung und Senkung unter die Oberfläche des Wassers, welche sich an dem bekannten Serapis-Tempel bei Puzzuoli zeigen, hat Babbage *) eine Idee über geologische Hebungen und Senkungen gebildet, welche durch diejenigen Hindernisse entstehen sollen, die sich an gewissen Stellen allmälig gegen die Mittheilung der inneren Erdwärme nach aufsen häufen, wodurch das Unterliegende nun eine höhere Temperatur erhält, ausgedehnt wird, und das hebt, was darüber liegt. Babbage's Theorie hierüber lautet etwa so: Zufolge der beständigen auf der Erdoberfläche vorgehenden Veränderungen müssen die Oberflächen, welche darunter befindliche Stellen von gleicher Temperatur bedecken, be-

*) L. and E. Phil. Mag. V. 215.

ständig ihre Form ändern, und dicke Erdlager an der Oberfläche ungleichen Temperaturen aussetzen, worauf die Ausdehnung, wenn sie ein hartes Gebirge ist, oder Contraction, wenn sie aus Lehmlagern besteht, Sprünge, Erhebungen und Senkungen veranlassen mufs. In Betreff dieser Hypothese kann jedoch die Erinnerung gemacht werden, dafs die Veränderungen auf der Erdoberfläche sich niemals wohl bis zu einer solchen Tiefe erstrecken können, dafs die innere Wärme der Erde auf irgend eine Weise darauf Einflufs haben könnte.

Successive Erzeugung von Verbindungen im Mineralreiche.

Becquerel *) hat auf künstlichem Wege einige im Wasser nicht lösliche krystallisirte Verbindungen, welche sich im Mineralreiche finden, nachzumachen gesucht, um dadurch einen Begriff zu erlangen, wie sie vielleicht in der Natur entstanden wären. Diese Versuche enthalten Verschiedenes von grofsem Interesse, sowohl für die geologische Bildungsweise, als auch für die Chemie. Im Allgemeinen gehen sie darauf hinaus, Doppelzersetzungen zwischen einem im Wasser unlöslichen und einem darin auflöslichen Salze zu bewirken, in der Voraussetzung, dafs das in den Rissen der Berge einfiltrirte Wasser Lösungen bildet, welche hierauf auf die damit in Berührung kommenden Zusammensetzungen unlöslicher Verbindungen Einflufs äufsern. So hat er z. B. eine Lösung von Kupferchlorid auf ein Stück Kreide einwirken lassen, wobei sich basisches Kupferchlorid in Krystallen an der Kreide absetzte. Die krystallisirten basischen Salze von schwefelsaurem und salpetersaurem Kupferoxyd hat er auf gleiche Weise erhalten. Die langsame Bildung ist hier die Ursache der Krystallisation. In

*) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 155.

Betreff der übrigen Beispiele muſs ich auf die Abhandlung verweisen, worin sich die Bildung von phosphorsaurem Eisen, phosphorsaurem Kupfer, phosphorsaurer Kalkerde u. s. w. angegeben findet.

Gänge.

Fournet *) hat die in den Bergen rings um Pontgibaud vorkommenden Gänge studirt. Obgleich diese, da sie gleichsam nur ein Localverhältniſs umfassen, sich nicht für den Zweck dieses kurzen Jahresberichts eignen möchten, so haben doch die Nachrichten, welche er geliefert hat, ein so allgemeines Interesse, daſs sie hier angeführt zu werden verdienen. Die Gegenden um Pontgibaud in der Auvergne haben zwei Arten von Gängen, wovon die eine deutlich von unten herauf mit Gebirgsarten ausgefüllt worden ist, die Silicate enthalten, welche im geschmolzenen Zustande ausgeflossen sind; die andere enthält aber von oben eingefallene eckige Stücke von Gebirgsarten, deren Zwischenräume mit Quarz, Schwefelkies, Arsenkies, Blende und Bleiglanz ausgefüllt worden sind. Die eingefallenen Gebirgsarten sind etwas verändert, und bestehen in Glimmerschiefer und Talkschiefer, worin der Talk und der Glimmer verwandelt sind, in eine graue abfärbende Masse, und aus Granit, dessen Feldspath in Kaolin übergegangen ist. Diese Gänge haben sich geöffnet oder vergröſsert in fünf verschiedenen Epochen; während der beiden ersten, wobei das hinzukommende Neue sich an die Seiten der vorher gebildeten Gangmassen abgelagert hat, hat dieselbe Gangmasse die Füllungen gebildet. — Fournet nimmt dabei an, daſs das, was die Zwischenräume der Gebirgsarten ausfüllt, von den aus dem

*) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 155.

dem Innern herkommenden Quellwassern herrührt, aus welchen sich dasselbe abgesetzt hat. Inzwischen ist es doch immer schwer, auf diese Weise die Absetzung der Blende, des Bleiglanzes und des Mispickels einzusehen, obgleich gerne eingeräumt werden mufs, dafs solches aus einem plutonischen Gesichtspunkte nicht leichter begriffen wird. Nach dieser dritten Ausdehnung der Gangspalten kommt unter den eingestürzten Gebirgsarten nicht mehr Blende und Bleiglanz vor, sondern Lösungen von schwefelsaurer Baryterde oder Verbindungen, welche dieses Salz hervorgebracht haben, das sich mit den eingefallenen Gebirgsarten violett gefärbt hat, welche Farbe aber im kleinen Abstande davon wieder verschwindet. Nach dem vierten Aufbruch hat sich der leere Raum mit einem Gemenge der vorhergehenden Einfiltrirung ausgefüllt, und von aufsem kamen zähe, fette und mit Grus von der Gangmasse selbst vermischte Thone hinzu. Nach der fünften Epoche ist die Ausfüllung sehr mit den Hydraten von Eisenoxyd und Manganoxyd, mit freier Kieselerde und kohlensaurer Kalkerde untermischt worden. Fortgesetzte Untersuchungen von so beschaffenen Verhältnissen, wie diese, können für die Aufklärung der Ursachen der auf dem Erdball vorgegangenen geologischen Prozesse von grofsem Gewicht werden.

Granitgänge in tertiären Gebirgsarten.

Leonhard *) hat verschiedene Punkte untersucht, wo der Granit unwidersprechlich jüngerer Entstehung ist, als die tertiären, Petrefacten führenden Gebirgsarten, worin er Gänge bildet, die auf allen Seiten von eingefallenen Stücken, z. B. von Petrefacten führendem Kalk, umschlossen sind, wor-

*) N. Jahrb. für Min., Geogn. u. s. w. 1834. 2, 127.

aus folglich hervorzugehen scheint, dafs er, in einer späteren Epoche, wo dieser Kalkstein schon gebildet war, im flüssigen Zustande sich befunden habe. Dieses Verhältnifs ist nicht ganz neu. Die Abhandlungen der geologischen Gesellschaft in London haben einige Beispiele der Art schon vorher nachgewiesen, und Keilhau hat es an mehreren Stellen in Norwegen so gefunden; es ist indessen immer eine Sache von grofser Wichtigkeit, etwas von verschiedenen Naturforschern untersucht und bestätigt zu bekommen. Seitdem wir zu wissen glauben, dafs die innere Masse der Erde im glühendem Flufs sich befindet, wird sehr Vieles verstanden und naturgemäfs gefunden, was ohne diese Ansicht ganz unbegreiflich sein würde.

Petrefacten der Mark Brandenburg.

In den Feldern im nördlichen Deutschland, besonders in der Mark Brandenburg, werden nicht selten Petrefacten enthaltende Rollsteine oder Geschiebe von Uebergangsgebirgsarten gefunden. Die Petrefacten dieser Rollsteine sind mit vieler Sorgfalt in einer besonders herausgegebenen Schrift von Klöden *) beschrieben worden. Die aufgesammelten Rollsteine rührten vorzüglich aus der Umgegend von Berlin und Potsdam her. Diese Beschreibungen haben für die schwedischen Geologen ein um so viel höheres Interesse, da man in Deutschland lange der Meinung war, dafs wenigstens ein Theil derselben von Skandinavien dahin geführt worden sei, und sie vielleicht zeigen könnten, wohin die Massen von Uebergangsgebirgsarten gegangen sind, von denen wir deutlich sehen, dafs sie

*) Die Versteinerungen der Mark Brandenburg, insonderheit diejenigen, welche sich in den Rollsteinen und Blöcken der Südbaltischen Ebene finden; von K. F. Klöden. Berlin 1834.

von Kinnekulle, Billingen, Mösseberg, Halle- und Hunneberg u. s. w. losgerissen sein müssen, deren Uebergangslager möglicherweise bei ihrer ersten Bildung ein einziges Zusammenhängendes ausmachte. Da Klöden's Beschreibungen mit dem verglichen werden können, was wir jetzt noch bei uns antreffen, so kann diese Vermuthung dadurch Bestätigung oder Widerlegung erhalten. Was die Petrefacten selbst anbetrifft, so liegen sie aufserhalb der Grenzen meines Jahresberichts.

Fossile Menschenknochen sind postdiluvianisch.

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte habe ich anzuführen Gelegenheit gehabt, dafs Menschenknochen in solchen Grotten und Höhlen gefunden worden sind, in welchen zugleich Knochen von untergegangenen Thierarten vorkommen, woraus man zu dem Schlufs verleitet werden konnte, dafs die Menschen dieser Knochen mit diesen offenbar antediluvianischen Thierarten zugleich gelebt hätten. — Für eine solche Meinung haben sich Schlottheim, Marcel de Serres, Tournal und mehrere Andere ausgesprochen. Die Untersuchung dieser Frage, welche Cuvier sich vornahm, wurde durch den zu frühzeitigen Tod dieses ungewöhnlichen Mannes verhindert. Kürzlich hat jedoch Desnoyers*) eine solche Prüfung vorgenommen, deren Resultat deutlich das zu sein scheint, dafs diese Menschenknochen und die Kunstproducte, womit sie begleitet werden, von weit späterem Datum sind. Desnoyers hat nämlich seine Zuflucht zur Geschichte genommen, und gezeigt, dafs diese Höhlungen in den ältesten Zeiten theils von Menschen bewohnt, theils denselben im Kriege als Zufluchtsorte gedient haben. So sagt z. B. Florus, ein römi-

*) N. Edinb. Phil. Journ. XVI 302.

scher Geschichtschreiber: »Aquitani, calidum genus in speluncas se recipiebant, Caesar jussit includi,« und 600 Jahre später unter Carolus Magnus erzählen die Geschichtschreiber jener Zeit, dafs man mit bewaffneter Hand die Festen, Berge und Berghöhlen eingenommen habe, in welchen die Aquitanier Schutz gesucht hatten. Man kann es also als entschieden betrachten, dafs bis jetzt noch keine Menschenknochen gefunden worden sind, von denen mit einiger Sicherheit gesagt werden könnte, dafs sie der sogenannten antediluvianischen Periode angehörten.

Sättigung der unterirdischen Wasser mit Luft.

Bischoff *) hat eine sehr interessante Abhandlung über die Art mitgetheilt, wie die unterirdischen Wasser mit den Gasarten versehen werden, womit sie zu Tage kommen. Es kann dieses auf eine der drei folgenden Weisen geschehen:

1) Die Meteorwasser sickern durch poröse Lagen von Steinen oder Erde, bis sie auf undurchdringliche stofsen. Führen sie nun die letztgenannten bis zu Tage, so kommen sie daraus in Gestalt von Quellen und mit ihrem ursprünglichen Gehalt an Luft hervor.

2) Die Meteorwasser dringen durch mehr oder weniger tiefe Gebirgsspalten hinab ins Innere der Erde, füllen alle Spalten, welche damit in Verbindung stehen, aus, und wenn sie diese auf einer oder mehreren Stellen zu Tage führen, so fliefst das Wasser daraus in Gestalt von Springquellen. Berühren sie dabei grofse unterirdische Höhlungen, so können sie da eine über dem Wasser comprimirte Luftschicht antreffen, welche von dem Wasser absorbirt und fortgeführt wird. Geht das Was-

*) Poggend. Annal. XXXII. 241.

ser sehr tief, so dafs seine Temperatur erhöht wird, so verliert es leicht seinen Gehalt an Sauerstoffgas, wenn es mit organischen Ueberresten in Berührung kommt, wobei sich Kohlensäuregas bilden kann, während das Stickgas frei von Sauerstoffgas übrig bleibt.

3) Die Meteorwasser begegnen unterirdische Spalten, Kanäle oder Höhlungen der Spalten, die Kohlensäuregas führen, welches durch einen eigenen Prozefs (mehrentheils in Verbindung mit vulkanischer Thätigkeit) im Inneren der Erde entwickelt wird; dieses Gas wird im Verhältnifs des Drucks absorbirt, und kohlensäurehaltiges Wasser, welches Gas in Blasen ausgibt, fliefst aus den Ausgangspunkten, Mineralquellen bildend, aus. Bischoff hält es nicht für wahrscheinlich, dafs das Wasser von Kohlensäure getroffen werde, die sich unter einem solchen Drucke befindet, dafs diese Säure flüssig wäre, indem man weifs, dafs da, wo der Druck in gröfserer Tiefe grofs sein würde, auch die Temperatur höher wäre und dem Druck entgegenwirkte. Bischoff hat auch Gelegenheit gehabt, bei einem sogenannten Säuerlinge die Menge des Kohlensäuregases näher zu bestimmen, welche täglich mit dem Wasser hervorkommt. In 24 Stunden gingen 4237 Cubikfufs gasförmiger Kohlensäure weg, welche in Blasen das Wasser durchströmten, und 1157 Cubikfufs, welche in dem Wasser im aufgelösten, nicht chemisch verbundenen Zustande enthalten waren, also 5394 Cubikfufs Kohlensäuregas, welche mit dem in dem Wasser mit Basen verbundenen zusammen 6146 Cubikfufs ausmachten. Bedenkt man, dafs dieses von einer einzigen Quelle das tägliche Product ist, und berechnet, was dieselbe darnach in einem Jahre an Gewicht geben

werde, so erhält man ganz unglaubliche Mengen, über deren Ursprung man sich nicht so leicht eine befriedigende Vorstellung machen wird.

Niveau des Caspischen Meeres.

Bekanntlich hat man seit dem Jahre 1811, in welchem von Parrot und Engelhardt, zur Vergleichung der Wasserhöhe des Caspischen und des schwarzen Meeres, eine Messung ausgeführt wurde, die ziemlich lange gehegte Vermuthung als bestätigt angesehen, daſs das Niveau des Caspischen Meeres ungefähr um 50 Lachter tiefer sei, als das des schwarzen Meeres. Nach neuen, im Verlauf des Jahres 1829 *) von Parrot angestellten Versuchen, deren Resultat er nun mitgetheilt hat, erklärt er die früheren Angaben für einen Irrthum, und sagt, daſs zwischen dem Niveau beider Meere kein bemerkenswerther Unterschied gefunden werden könne.

*) Poggend. Annal. XXXII. 554.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.









